ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

2° SEMESTRE.

ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia sino al 3 luglio 1904.

Fisiologia. — *L'azione fisiologica dell'alcool a grandi altezze.* Nota del Socio A. Mosso e del prof. G. Galeotti.

Il titolo di questa Nota dice chiaramente lo scopo delle nostre ricerche: per ora vogliamo solo esporre il metodo col quale abbiamo sperimentato, prima a Torino e poi sulla vetta del Monte Rosa: quanto ai risultati, non potendo riferirli integralmente senza il corredo di numerosi tracciati, ci limitiamo a riassumerne ora i dati più importanti, e rimandiamo ad altra pubblicazione la stampa dei documenti ottenuti col metodo grafico. Gli scritti sull'azione fisiologica dell'alcool sono tanto numerosi che dobbiamo tralasciare ogni accenno alla letteratura su tale argomento.

Le nostre esperienze furono fatte nel seguente modo: la persona esaminata, che fu sempre il Galeotti, si coricava sopra un letto da campo, tenendo la parte superiore del tronco e la testa leggermente sollevata, in modo da trovarsi in posizione comoda. Questo ottenevasi facilmente per mezzo di uno snodo nel letto da campo e di due catenelle, così che in tutte le esperienze il soggetto stette sempre colla stessa inclinazione.

Dopo un'ora di riposo in questa posizione, si misurava la temperatura rettale: quindi si applicavano due pneumografi doppî, uno sul torace, all'altezza delle mammelle, l'altro sull'addome in corrispondenza dell'ombellico.

Questi tracciati sono interessanti, non solo pel raffronto tra il respiro toracico e l'addominale, ma anche per le esperienze che vennero fatte coll'arresto del respiro. Finite le operazioni col metodo grafico, si copriva la faccia con una maschera di guttaperca, modellata sul volto del Galeotti, simile a quella rappresentata nella fig. 2 della Nota da uno di noi pubblicata in questa stessa Accademia (1). Tale maschera, fissata per mezzo di una cinghia, aveva sul bordo in contatto colla pelle un poco di mastice da vetrai, rammollito con vasellina, in modo che chiudesse ermeticamente e la corrente dell' aria respirata passava tutta pel tubo, grosso quanto la trachea, che stava impiantato nella maschera in corrispondenza delle narici. Per dare alla corrente una direzione costante, che ci permettesse di raccogliere l'aria espirata, ci servimmo di due valvole applicate direttamente sulla maschera, fatte con un tubo di vetro che aveva una fessura chiusa da una membrana sottile, come la sierosa di un pezzo di intestino. Queste valvole, che vennero pure adoperate dal prof. Zuntz, si trovano rappresentate in uno scritto recente del prof. Durig (2).

Un contatore speciale, della fabbrica Riedinger di Augsburg, il quale funzionava con una pressione di tre millimetri d'acqua e del quale conoscevamo l'esattezza delle indicazioni per ripetuti controlli, serviva a misurare la quantità dell'aria inspirata: quella espirata veniva raccolta in palloni di membrana animale, fatti dalla fabbrica Spencer e Sons di Londra, i quali vennero gia descritti da uno di noi. Le analisi dell'ossigeno e dell'anidride carbonica nell'aria espirata venivano fatte col metodo di Hempel.

Tolta la maschera, si applicava sull'antibraccio il cilindro dell'idrosfigmografo, quale trovasi rappresentato nella fig. 1 dello scritto di A. Mosso: *Sulle variazioni locali del polso* (3).

Chiuso con mastice l'antibraccio nel cilindro, sospendevasi questo, per mezzo di una tavoletta di legno, alla volta della stanza e quindi riempivasi il cilindro con acqua tiepida e poi se ne chiudeva con un tappo forato l'imboccatura superiore, lasciando però un po' d'aria: per scrivere il polso mettevasi quest'aria, per mezzo di un tubo di gomma elastica, in comunicazione con un timpano registratore di Marey. I tracciati che così si ottenevano, servivano non solo per determinare la frequenza del polso, ma essi davano anche delle indicazioni esatte sui movimenti dei vasi sanguigni e sui mutamenti del polso.

Mentre l'idrosfigmografo rimaneva in sito, il prof. Galeotti beveva 40 c.^{3} di alcool assoluto in 250 c.^{3} di acqua: per non essere abituato agli alcoolici egli era specialmente adattato a servire come soggetto in tale studio.

(1) A. Mosso, *Come sulle montagne diminuisca la sensibilità per l'anidride carbonica*. Rendiconti della R. Accad. dei Lincei, vol. XIII, 1° sem. 1904, fasc. 10.

(2) Archiv. f. Anat. u. Physiol. 1902, pag. 261.

(3) R. Accademia delle scienze di Torino, novembre 1877.

Con questo metodo furono eseguite due esperienze a Torino e due nella Capanna Regina Margherita e per ciascuna di esse impiegavasi circa tre ore. Bevuto l'alcool, aspettavasi mezz' ora, affinchè si manifestassero gli effetti fisiologici di questa sostanza. Scritte le modificazioni della forma del polso e dei movimenti dei vasi sanguigni prodotti dall'alcool, si levava l'idrosfigmografo dall'antibraccio, si applicavano i due pneumografi doppî sul torace e sull'addome e tornavasi a scrivere il respiro e a provare gli effetti di un arresto del medesimo. Applicata quindi la maschera e le valvole, si misurava, per mezzo del contatore, il valore dell'inspirazione media e la quantità dell'aria inspirata durante otto minuti. Si raccoglievano poi cinquanta litri di aria nei palloni per fare l'analisi dell'ossigeno e del CO_2; e finalmente si misurava la temperatura rettale.

L'azione fisiologica dell'alcool nell' aria rarefatta è uno studio importante, perchè esso ci apre una via a conoscere i mutamenti chimici che succedono nell'organismo per effetto della depressione barometrica. Questo problema fu già toccato nel libro che uno di noi scrisse sulla fisiologia dell'uomo sulle Alpi, e il prof. A. Benedicenti fece, nel Laboratorio fisiologico di Torino, delle ricerche sull' influenza che la depressione atmosferica esercita sulla eliminazione del cloroformio dai polmoni ([1]). Avendo trovato che il cloroformio si elimina più rapidamente dagli animali sottoposti a forti depressioni barometriche, il prof. A. Mosso pregava il dott. Carlo Foà di continuare queste ricerche nella quarta spedizione al Monte Rosa. La somministrazione del cloroformio veniva fatta, iniettando nel peritoneo delle dosi di cloroformio di poco inferiori alle mortali. Portammo con noi sul Monte Rosa le cavie per tali indagini, ma ci mancò il tempo per effettuarle. Il dott. Carlo Foà si propone di riprendere tale studio, usando metodi quantitativi più esatti di quelli che non potesse fino ad ora disporre per l'esame dell'aria espirata a pressione normale e nell'aria rarefatta.

ESPERIENZA 1ª (fatta su G. Galeotti).

Torino, 18 luglio.

Temperatura dell'ambiente 24°,5. Pressione barometrica 741.

Ore 8,30. Il soggetto si corica sul letto da campo. Temp. rettale 36°,6. Si prendono due tracciati del respiro. 12 respirazioni al minuto. Vi è parallelismo tra le escursioni toracica e addominale. La massima pausa respiratoria con chiusura delle narici è di circa 8 secondi, ad essa segue una sola inspirazione profonda e poi subito il respiro ritorna normale, tanto nell'ampiezza quanto nella frequenza.

([1]) Archives ital. de Biologie, XXIV, pag. 377.

Ore 9. Si mette la maschera per la determinazione della quantità dell'aria inspirata. Da due esperienze successive si ottengono i seguenti resultati:

In 4 minuti ha respirato litri:

1ª esperienza	47,6	media 44,3
2ª »	41,1	

L'aria espirata in due minuti, raccolta in un pallone, ha la seguente composizione centesimale riguardo all'O e al CO^2:

CO^2 %	O %
2,40	18,85

Ore 9,22. Si adatta l'idrosfigmografo all'avambraccio destro e quindi si scrive il polso.

Pulsazioni in 1 min. 68. Il polso è regolare; sono ben visibili le oscillazioni secondarie.

Ore 9,27. Beve 40 c.^{3} di alcool assoluto, diluiti con 250 c.^{3} di acqua. L'idrosfigmografo resta a posto e si lascia scrivere di tanto in tanto la penna per vedere come si modifica il polso. Dopo circa 8 minuti il polso è un po' più frequente e più valido e si può constatare un leggero innalzamento dell'acqua nel tubo verticale dell'idrosfigmografo, il che corrisponde ad uno stato di paralisi vasale. Dopo 20 minuti le modificazioni del polso sono massime. La frequenza non è aumentata, ma l'altezza dell'onda primitiva è considerevolmente maggiore (di circa $^1/_3$); essa salisce anche più rapidamente ed inoltre appare un marcato dicrotismo. Nell'insieme il polso rassomiglia in questo momento ad un polso febbrile.

Ore 10,5. Tolto l'idrosfigmografo, si pongono i pneumografi e si prende nuovamente il tracciato del respiro toracico e addominale.

Il respiro è più frequente: 22 respirazioni al minuto.

La escursione toracica è meno ampia dell'addominale ed anticipa su di questa. La massima pausa respiratoria, con chiusura delle narici, è più breve (4-5 secondi). Alla pausa sussegue una sola inspirazione profonda e quindi il respiro ritorna subito come prima.

Ore 10,12. Si applica la maschera con il contatore per la determinazione della quantità d'aria inspirata.

In 4 minuti inspira litri:

1ª esperienza	61,2	media 56,3
2ª »	51,4	

L'analisi dell'aria espirata, raccolta in un pallone durante 2 minuti, dà:

CO^2 %	O %
2,01	18,91

Ore 10,37. Temperatura rettale 36°,8. Termina l'esperienza.

I fenomeni subbiettivi, registrati durante l'esperienza dopo l'ingestione dell'alcool, si possono così riassumere: Senso di calore allo stomaco e alla faccia; battito alle tempie; leggera cefalea frontale; stato di eccitazione; desiderio di movimento e di parlare; leggera confusione delle idee.

ESPERIENZA 2ª (fatta su G. Galeotti).

Torino, 22 luglio.

Temperatura dell'ambiente 26°. Pressione barometrica 745.

Ore 8,20. Si corica nel letto da campo. Temp. rettale 36°,9. Si prendono i tracciati del respiro toracico e addominale. 12 respirazioni al minuto. L'arresto spontaneo della respirazione, con chiusura delle narici, non dura più di 10-12 secondi. Alla pausa segue una inspirazione più profonda dell'altra e poi il respiro torna normale per frequenza e profondità.

Ore 8,40. Si applica la maschera per la determinazione dell'aria inspirata. Da due esperienze risulta che in 4 minuti inspira litri:

1ª esperienza	43,7	media 43,4
2ª »	43,2	

L'analisi dell'aria espirata, raccolta in un pallone durante 2 minuti, dà per resultato:

CO^2 %	O %
1,8	19,45

Ore 9. Si adatta l'idrosfigmografo all'avambraccio destro e si scrive il polso normale. Pulsazioni al minuto 64.

Ore 9,13. Il soggetto beve 40 c.³ di alcool diluito con circa 250 c.³ di acqua. Tutto rimane nelle condizioni di prima e di tratto in tratto si scrive il polso, di cui così si possono constatare le modificazioni che mano a mano si vanno manifestando. Dopo circa 30 minuti l'ampiezza del polso è considerevolmente aumentata ed è apparso un notevole dicrotismo, per cui anche in questa esperienza il polso assume un aspetto febbrile. Però la frequenza è rimasta invariata.

Ore 9,53. Tolto l'idrosfigmografo, si applica la maschera in comunicazione col contatore, a fine di determinare la quantità dell'aria inspirata.

In 4 minuti inspira litri:

1ª esperienza	50,1	media 48,2
2ª »	46,3	

L'aria espirata contiene 19,45 % di O. La determinazione del CO^2 non fu, per errore, eseguita.

Ore 10,20. Si prende il tracciato del respiro toracico e addominale e si nota subito una maggior frequenza del respiro (24 resp. al min.) che però è assai meno profondo. La durata dell'arresto spontaneo del respiro è più breve, giacchè non sorpassa i 6-8 secondi. Anche ora all'arresto del respiro segue una sola inspirazione profonda e poi il respiro riprende l'andamento di prima.

Ore 10,30. Temperatura rettale 37°,0. Termina l'esperienza.

I fenomeni subbiettivi registrati durante questa esperienza, dopo l'ingestione dell'alcool, si possono così riassumere: Senso di calore allo stomaco e in tutta la superficie del capo. Battito alle tempie e maggiore impulso cardiaco. Cefalea frontale e leggera confusione nelle idee. Sensazione di fiacchezza nelle gambe. Da principio agitazione, poi un po' di depressione e desiderio di riposo.

ESPERIENZA 3ª (fatta su G. Galeotti).

Capanna Regina Margherita, altitudine 4560 m., 17 agosto.

Temperatura ambiente 12°,5. Pressione barometrica 435.

Il soggetto prese il caffè la mattina alle 8. Alle 11 mangia un pezzo di pane con un po' di carne. Dorme circa ½ ora e, dopo 1 ora di riposo, si incomincia l'esperienza.

Ore 1,30. Temperatura rettale 36°,8. Si prende il tracciato del respiro. Respirazioni 16 al minuto. Si vede che anche nella veglia il respiro tende ad essere periodico, perchè periodicamente si alternano inspirazioni più o meno profonde. L'arresto spontaneo della respirazione dura 13-14 secondi e ad esso seguono in genere tre inspirazioni profonde, dopo le quali il respiro ritorna come prima.

Ore 1,40. Applicata la maschera, essa viene messa in comunicazione col contatore. Si determina quanta aria viene inspirata ad ogni alto respiratorio durante 15 minuti.

1° minuto: c.³ 910 614 977 720 720 771 874 797 797 720 642 669 745 874 669
2° » » 900 720 617 617 848 669 565 694 720 591 617 823 591 642 565

In 4 minuti inspira litri 46,8.

L'analisi dell'aria espirata, raccolta in un pallone durante 2 minuti, dà per resultato:

CO^2 %	O %
2,52	17,99

Ore 2. Si adatta l'idrosfigmografo all'avambraccio destro e si scrive il tracciato del polso. Pulsazioni al minuto 74.

Ore 2,10. Il soggetto beve 40 c.³ di alcool, mescolati a 150 di acqua e di tratto in tratto si scrive il tracciato del polso. Si nota dapprima una leggera contrazione vasale a cui succede una leggera dilatazione, ma poi non si mostrano più modificazioni nello stato dei vasi. Il polso poi non si modifica affatto, e anche dopo 30 minuti, il tracciato è identico a quello fatto prima dell'ingestione dell'alcool.

Ore 2,50. Tolto l'idrosfigmografo, si pone nuovamente la maschera in comunicazione col contatore e si determina la quantità d'aria inspirata ad ogni atto respiratorio per quindici minuti di seguito, in due volte.

1° minuto: c.³ 591 565 874 720 565 745 694 771 669 720 745 540 411 591 694 514
2° » » 617 694 540 514 669 591 591 540 540 591 591 617 514 565 565 591

In 4 minuti inspira litri 42,9.

L'analisi dell'aria espirata dà per resultato:

CO^2 %	O %
2,87	18,1

Ore 3,10. Si prende il tracciato del respiro toracico e addominale. Respirazioni 16 al minuto. Non vi è alcun accenno alla periodicità. L'arresto volontario del respiro dura 12-14 secondi: alla pausa succedono 3 o 4 respirazioni profonde, poi le escursioni toraciche e addominali ritornano come prima.

Ore 3,25. Termina l'esperienza. Temperatura rettale 36°,8.

Si è così potuto constatare in questa esperienza che, a differenza di ciò che fu osservato a Torino, l'ingestione dell'alcool non ha portato nel respiro e nel polso modificazioni degne di nota. Anche le condizioni del respiro si mantennero invariate. Quanto ai fenomeni subbiettivi, fu notato soltanto un senso di bruciore allo stomaco ed un po' di sonnolenza. Non vi fu cefalea, nè senso di maggior impulso cardiaco, nè annebbiamento delle idee.

ESPERIENZA 4ª (fatta su G. Galeotti).

Capanna Regina Margherita, altitudine 4560 m., 23 agosto.

Temperatura dell'ambiente 11°. Pressione barometrica 429.

Ore 10,15. Preso il caffè dopo le 8. Il soggetto si corica e dopo 10 minuti di riposo si scrive il tracciato del respiro. 15 respirazioni al minuto. Nell'andamento del respiro vi è un lieve accenno alla formazione di periodi di maggiore o minore attività. La durata dell'arresto volontario è di circa 12 secondi.

Ore 10,30. Si mette la maschera in comunicazione col contatore per la determinazione della quantità dell'aria inspirata ad ogni atto respiratorio, per 15 minuti consecutivi, in 2 volte.

1° minuto:	c.³	797	494	1002	977	694	642	900	642	642	642	797	745	642	—	—
2° »	»	642	540	514	745	694	514	411	669	669	565	565	617	411	771	540

In 4 minuti inspira litri 42,4 di aria.

L'analisi dell'aria inspirata dà per resultato:

CO^2 %	O %
1,11	19,85

Ore 11,45. Si adatta l'idrosfigmografo all'avambraccio destro e si scrive il polso normale. Pulsazioni 65 al minuto.

Ore 11,53. Il soggetto beve 40 c.³ di alcool assoluto, allungati con 160 c.³ di acqua, e, senza modificare affatto le condizioni dell'esperienza, si seguita a scrivere di tratto in tratto il polso, che neppur dopo mezz'ora appare affatto modificato, nè nella forma, nè nella frequenza (66 pulsazioni). Non vi è stata neppure contrazione, nè dilatazione dei vasi.

Ore 12,46. Tolto l'idrosfigmografo si mette la maschera in unione col contatore e si determina la quantità dell'aria inspirata ad ogni atto respiratorio per due volte di 15 minuti ciascuna.

1° minuto:	c.³	745	411	514	1054	745	797	848	669	823	874	720	540	426	977	720
2° »	»	1024	720	874	1049	823	797	1002	797	669	617	797	642	617	797	—

L'aria inspirata in 4 minuti è 43,7 litri.

L'analisi dell'aria espirata dà per resultato:

CO^2 %	O %
1,61	19,15

Ore 13. Si prende il tracciato del respiro. Respirazioni 15 al minuto. Le escursioni toraciche e addominali appaiono assai regolari e non vi si vede alcun accenno alla periodicità. La durata dell'arresto volontario del respiro è di circa 12 secondi.

Ore 13,15. Temperatura rettale 36°,7. Termina l'esperienza.

Anche questa volta l'ingestione di 40 c.^{3} di alcool non ha prodotto alcun fenomeno subbiettivo ed il soggetto si trovava, anche al termine dell'esperienza, in condizioni perfettamente normali, eccettuata soltanto una sensazione di bruciore allo stomaco, che scomparve subito dopo l'ingestione di un po' di cibo.

Riassumiamo nella tabella seguente i risultati di queste esperienze:

	ESPERIENZE FATTE A TORINO				ESPERIENZE fatte alla Capanna Regina Margherita			
	Esperienza 1ª		Esperienza 2ª		Esperienza 3ª		Esperienza 4ª	
	Prima dell'ingestione dell'alcool	dopo	prima	dopo	prima	dopo	prima	dopo
Temperatua rettale . . .	36,6	36,8	36,9	37	36,8	36,8	—	36,7
N.° delle pulsazioni in un minuto	68	68	64	68	74	74	65	66
Modificazioni del polso	—	aumento dell'onda primitiva, dicrotismo	—	aumento dell'onda primitiva, dicrotismo	—	nessuna modificazione	—	nessuna modificazione
N.° delle respirazioni in un minuto	12	21	12	24	15	16	15	15
Quantità dell'aria inspirata in 4 minuti (litri)	44,3	56,3	43,4	48,2	46,8	42,9	42,4	43,7
CO^2 °/₀ dell'aria espirata	2,40	2,01	1,8	—	2,52	2,87	1,11	1,61
O °/₀ dell'aria espirata . .	18,85	18,91	19,45	19,45	17,99	18,1	19,85	19,15
CO^2 espirata in 1 min. c.^{3}	266	283	195	—	295	308	117	175
Quoziente respiratorio .	0,127	0,106	0,092	—	0,140	0,159	0,056	0,084
Durata dell'arresto volontario del respiro .	8″	4″-5″	10″	6″-8″	13″-14″	12″-14″	12″	12″

Se si esaminano le esperienze fatte a Torino si vede subito che la ingestione di 40 c.^{3} di alcool ha determinato i seguenti fenomeni:

1) Un leggero aumento della temperatura rettale.

2) Un aumento dell'impulso cardiaco e una diminuzione nella tensione delle pareti vasali, fino a produrre un vero e proprio dicrotismo.

3) Un aumento considerevole nella frequenza del respiro, che da altra parte diviene meno profondo.

4) Un aumento nella quantità dell'aria inspirata nella unità di tempo.

5) Un lieve aumento nella quantità di CO^2 espirata nell'unità di tempo (Esp. 1ª).

6) Si è confermato in queste esperienze quanto uno di noi aveva già dimostrato nei suoi precedenti scritti che cioè, malgrado la rarefazione, si respira sulla vetta del Monte Rosa un volume di aria uguale a quello che respirasi a Torino.

7) L'aumento dell'aria inspirata nell'unità di tempo, così manifesto a Torino, dopo l'ingestione dell'alcool, è mancato nella Capanna Regina Margherita per la stessa dose di 40 c.³ di alcool.

8) L'arresto del respiro, già straordinariamente breve nel Galeotti, diviene anche più breve per l'azione dell'alcool, con un insieme di fenomeni subbiettivi che indicano uno stato di eccitazione del sensorio e che preludiano alla vera ebbrezza alcoolica.

9) La durata nell'arresto del respiro diviene, nel Galeotti, più lunga sulla vetta del Monte Rosa di quello che non fosse a Torino.

Il quadro delle osservazioni fatte a Torino sull'azione fisiologica dell'alcool, concorda con quanto è stato prima trovato dagli autori che si occuparono di questo studio: ma i fenomeni che noi osservammo sulla vetta del Monte Rosa sono assai diversi. Infatti mancò l'elevazione della temperatura rettale, e non vi fu alcuna modificazione nel polso, nei vasi sanguigni e nella meccanica del respiro. La quantità di CO^2 espirata nella unità di tempo è aumentata, come nelle esperienze fatte a Torino.

Le sensazioni subbiettive si riducono poi a quasi nulla, dimodochè si può dire che, mentre a Torino 40 c.³ di alcool bastavano per produrre uno stato di eccitazione quasi confinante con l'ebbrezza, nella Capanna Regina Margherita la stessa quantità d'alcool non produceva alcun effetto.

È degno anche di nota che il tempo di arresto volontario del respiro era in condizioni normali più lungo nella Capanna Regina Margherita che non a Torino, e che non si abbreviò sotto l'influenza dell'alcool, come vedemmo avvenire nelle prime due esperienze fatte in pianura.

Come spiegare questa diminuzione dell'influenza dell'alcool sull'organismo a grandi altezze? Si può credere che, dato l'aumento degli scambi respiratorî per la diminuita pressione barometrica, si elimini l'alcool più rapidamente per la via polmonare? Non avendo potuto fare determinazioni della quantità d'alcool che si può trovare nell'aria espirata, ci è impossibile rispondere direttamente a tale questione, ma se si tiene conto che tale quantità è assai piccola, e secondo Atwater solo di 1 a 2 % [1], non si può ammettere che per questa via venga eliminato tanto prestamente tutto, l'alcool in modo

[1] Atwater and Benedict, *An experimental inquiry regarding the nutritive value of alcohol.* Memoires of the national Academy of Sciences. Washington, 1902.

da sottrarre i centri nervosi all'azione di esso. Non ci resta quindi altra spiegazione se non di ammettere che le cellule nervose, tanto del sensorio, quanto dei centri della circolazione e della respirazione, divengano a grandi altezze meno sensibili all'alcool, in modo che la loro funzione, allorchè passano nel sangue quantità di questa sostanza che normalmente son sufficienti a produrre una spiccatissima azione.

Fisica matematica. — *Sopra i conduttori cavi.* Nota di E. ALMANSI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

1. Sia C un conduttore che occupi lo spazio S (fig. I). Supponiamo che si possa sulla superficie σ del conduttore tracciare una linea chiusa l (di cui in figura si vedono le traccie nei punti A, B), e nello spazio esterno ad S costruire una superficie ω limitata dalla linea l, in modo che ω re-

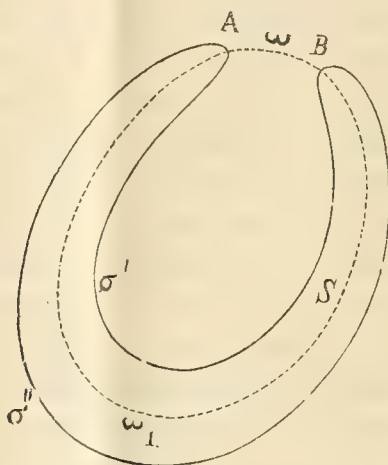



FIG. 1.

sulti molto piccola rispetto all'una e all'altra delle due parti in cui la linea l divide la superficie σ.

Noi diremo allora che C è un conduttore *cavo*.

Denotando con σ' e σ'' le due parti in cui la superficie σ è divisa dalla linea l, e precisamente con σ' quella che si trova nell'interno della superficie chiusa formata da σ'' ed ω, potremo chiamare σ' la superficie *interna*, σ'' la superficie *esterna* del conduttore.

Il conduttore C contenga una massa elettrica E in equilibrio, non soggetta all'azione di masse esterne. Per semplicità supporremo uguale ad 1 il potenziale del conduttore.

Indichiamo con e quella porzione della massa E che si trova sopra σ'.

Se la superficie del conduttore si trasformasse in modo che, pure restando σ' finita, ω si riducesse ad un punto, avremmo, al limite, $e = 0$. Quando ω sia piccolissima rispetto a σ', e sarà piccolissima rispetto ad E; e noi ci possiamo proporre di determinare dei limiti tra i quali e debba esser compresa. A questa ricerca è dedicata, in parte, una pregevole Memoria del Robin (1). Ma si possono ottenere delle formule più generali di quelle a cui esso perviene, e dedurre da tali formule alcuni teoremi relativi al valore di e, che dalle formule del Robin non potrebbero dedursi: ciò che appunto farò vedere in questa Nota.

2. Diciamo U il potenziale della massa E in equilibrio sulla superficie del conduttore; h denoti la densità in un punto qualunque di σ: noi supporremo h ovunque finita e continua. Sieno poi m_1, m_2, ecc. delle masse situate in punti qualsiansi dello spazio, V il loro potenziale, U_i il valore di U nel punto occupato dalla massa m_i.

Applicando una nota formula di reciprocità fra le masse e i potenziali, avremo:

$$\int_\sigma V h d\sigma = \Sigma U_i m_i .$$

Se tutte le masse m_i si trovano nello spazio S occupato dal conduttore, ove per ipotesi è $U = 1$, sarà, detta M la loro somma:

$$\int_\sigma V h d\sigma = M \tag{1}$$

Più in generale questa formula vale per qualunque funzione V che sia armonica e regolare nello spazio esterno ad S, e si comporti all'infinito come una funzione potenziale, anche se essa presenta delle discontinuità sulla superficie σ. In tal caso V non si può considerare come il potenziale di una massa ordinaria: ma la formula (1) sussiste, ove s'intenda la quantità M definita dalla formula

$$M = \lim_{\rho=\infty} (\rho V),$$

ρ denotando la distanza contata da un punto fisso dello spazio. Per sempli-

(1) G. Robin, *Sur la distribution de l'électricité à la surface des conducteurs fermés et des conducteurs ouverts* (Annales de l'École normale supérieure, 3e série, t. III, Supplément; 1886). — V. anche: Oeuvres scientifiques de G. Robin, réunies et publiées par L. Baffy, pag. 73.

cità diremo sempre che V è il potenziale della *massa* M situata nel conduttore.

Se $M = 0$, avremo

$$\int_\sigma V h d\sigma = 0. \tag{2}$$

In particolare questa formula varrà quando V rappresenti il potenziale di un *doppio strato* disteso sopra una superficie ω_1 situata nello spazio S: giacchè in tal caso si ha appunto $M = \lim_{\rho=\infty} (\rho V) = 0$.

Come caso ancora più particolare essa varrà quando il *momento* del doppio strato sia ovunque uguale ad 1, vale a dire quando V rappresenti l'*angolo solido* secondo cui è veduta dai punti di σ una delle due faccie della superficie ω_1: la qual superficie potrà anche ridursi a coincidere con σ.

3. Sia la superficie ω_1 limitata dalla stessa linea l da cui è limitata la superficie ω (fig. I), in modo da formare con ω una superficie chiusa Ω; V denoti l'angolo secondo cui è veduta la faccia *interna* di ω_1, ossia quella rivolta verso l'interno di Ω.

Applichiamo la formula (2), osservando che la superficie ω è costituita dalle due parti σ' e σ''; avremo:

$$\int_{\sigma'} V h d\sigma' + \int_{\sigma''} V h d\sigma'' = 0.$$

Diciamo θ l'angolo secondo cui è veduta da un punto qualunque di σ la faccia *interna* di ω. Nei punti di σ' sarà $V + \theta = 4\pi$, quindi $V = 4\pi - \theta$; nei punti di σ'', $V + \theta = 0$, quindi $V = -\theta$. Onde la formula precedente potrà scriversi:

$$\int_{\sigma'} (4\pi - \theta) h d\sigma' - \int_{\sigma''} \theta h d\sigma'' = 0,$$

od anche:

$$4\pi \int_{\sigma'} h d\sigma' = \int_{\sigma'} \theta h d\sigma' + \int_{\sigma''} \theta h d\sigma'' = \int_\sigma \theta h d\sigma.$$

Ma $\int_{\sigma'} h d\sigma' = e$; dunque:

$$e = \frac{1}{4\pi} \int_\sigma \theta h d\sigma. \tag{3}$$

Il Robin, stabilita questa formula, ne deduce due limiti tra i quali deve esser compresa la massa e. Sieno θ_1 e θ_2 il minimo ed il massimo valore di θ nei punti di σ. Per una nota proprietà sulla distribuzione di

equilibrio, avendo supposto nel conduttore $U = 1$, sarà ovunque $h > 0$; quindi:

$$\frac{\theta_1}{4\pi}\int_\sigma hd\sigma \leqq e \leqq \frac{\theta_2}{4\pi}\int_\sigma hd\sigma$$

ossia

$$\frac{\theta_1}{4\pi} \leqq \frac{e}{E} \leqq \frac{\theta_2}{4\pi} \tag{4}$$

le quali relazioni sussisteranno qualunque sia il potenziale del conduttore, dovendo e esser proporzionale ad E.

Ma dalla formula (3) si possono, in infiniti altri modi, ottenere due limiti per la massa e.

Denotiamo infatti con M_0 *una massa situata nel conduttore, il cui potenziale* V_0 *nei punti di* σ *sia uguale a* θ. Sarà per la formula (1):

$$\int_\sigma \theta hd\sigma = M_0\,, \tag{5}$$

quindi:

$$e = \frac{M_0}{4\pi}\cdot \tag{6}$$

Otteniamo così la massa e espressa mediante questa nuova massa M_0, il cui potenziale V_0 assume nei punti di σ valori noti.

Sieno ora V_1 e V_2 i potenziali di due masse M_1, M_2, comunque distribuite nel conduttore, ma in modo che in tutti i punti di σ sia:

$$V_1 \leqq \theta \quad , \quad V_2 \geqq \theta. \tag{7}$$

Avremo al solito:

$$\int_\sigma V_1 hd\sigma = M_1 \;,\; \int_\sigma V_2 hd\sigma = M_2\,;$$

quindi, per le formule (5) e (7):

$$M_1 \leqq M_0 \leqq M_2\,,$$

e per la (6):

$$\frac{M_1}{4\pi} \leqq e \leqq \frac{M_2}{4\pi}\cdot \tag{8}$$

In particolare, assumendo nei punti di σ $V_1 = \text{cost.} = \theta_1$, $V_2 = \text{cost.} = \theta_2$ sarà $M_1 = \theta_1 E$, $M_2 = \theta_2 E$: e ritroveremo così le formule (4).

4. Nella formula

$$e \leqq \frac{M_2}{4\pi},$$

M_2 rappresenta una massa che può essere comunque distribuita *nel condut-*

tore, purchè il suo potenziale V_2 sia uguale a θ, o maggiore, in tutti i punti di σ. Ora noi possiamo dare ad M_2 un significato ancora più ampio.

Sia V_2 il potenziale di una massa M' comunque distribuita nello spazio S, e di altre masse m_1, m_2, ecc. situate in punti esterni. Applicando la solita formula di reciprocità ai potenziali U, V_2, e alle rispettive masse, avremo:

$$\int_\sigma V_2 h d\sigma = M' + \Sigma U_i m_i .$$

Supponiamo che le masse esterne m_1, m_2 ecc. siano tutte positive (o nulle). Poichè nei punti esterni a σ U è minore di 1, sarà $\Sigma U_i m_i \leqq \Sigma m_i$ onde, chiamando M_2 la massa totale $M' + \Sigma m_i$:

$$\int_\sigma V_2 h d\sigma \leqq M_2 . \tag{9}$$

Se nei punti di σ il potenziale V_2 è uguale a θ, o maggiore, sarà

$$\int_\sigma \theta h d\sigma \leqq \int_\sigma V_2 h d\sigma ,$$

quindi per le formule (3) e (9):

$$e \leqq \frac{M_2}{4\pi} ,$$

ove M_2 rappresenta dunque una massa che può trovarsi in parte, o totalmente, fuori di σ, *purchè quella parte di* M_2 *che è esterna a* σ *sia tutta positiva:* nei punti di σ il suo potenziale V_2 deve essere uguale a θ, o maggiore.

Notiamo che il segno $=$ si riferisce al solo caso che tutta quanta la massa M_2 si trovi nello spazio S, e che in tutti i punti di σ sia $V_2 = \theta$. Quando tali condizioni non sono soddisfatte, sarà certamente:

$$e < \frac{M_2}{4\pi} . \tag{10}$$

Considerazioni analoghe si potrebbero fare sulla formula $e \geqq \frac{M_1}{4\pi}$: ma noi ci limitiamo a considerare la formula (10) che fornisce un limite superiore della massa e.

5. Per fare un esempio, esaminiamo il caso particolare che la linea l sia piana. Come superficie ω assumiamo la superficie piana limitata da l, che supporremo non incontri, fuori di l, la superficie del conduttore.

Diciamo (fig. II) O il centro, a il raggio del minimo cerchio giacente nel piano di l, e che racchiude questa linea, s la sfera di centro O e di raggio a, ϱ la distanza di un punto qualunque dello spazio da O.

La superficie ω essendo piana sarà veduta da un punto qualunque dello spazio sotto un angolo $\theta < 2\pi$: per conseguenza nell'interno della sfera s, ove $\varrho < \alpha$, sarà:

$$\theta < \frac{2\pi a}{\varrho}$$

Sia ora A un punto situato fuori della sfera (od anche sulla sua superficie). Consideriamo il cono tangente alla sfera col vertice in A, e diciamo α

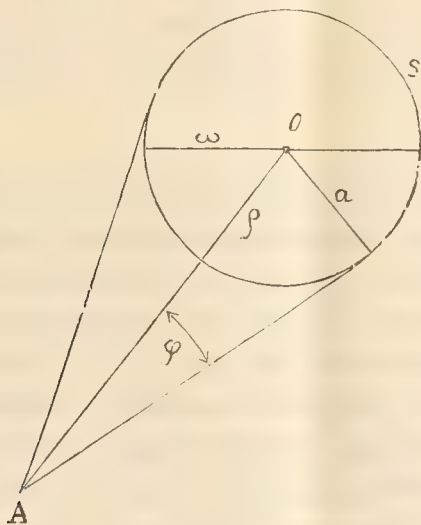



Fig. 2.

l'angolo solido al vertice del cono. Dal punto A l'area ω sarà veduta sotto un angolo $\theta < \alpha$.

L'angolo solido α può esprimersi in funzione dell'angolo φ compreso tra la retta OA e una generatrice del cono. Si trova: $\alpha = 2\pi(1 - \cos\varphi)$. Dunque in tutti i punti come A:

$$\Theta < 2\pi(1 - \cos\varphi),$$

e a maggior ragione, essendo $\cos\varphi \geqq 0$:

$$\theta < 2\pi(1 - \cos\varphi)(1 + \cos\varphi).$$

Ma $(1 - \cos\varphi)(1 + \cos\varphi) = 1 - \cos^2\varphi = \operatorname{sen}^2\varphi = \left(\frac{a}{\varrho}\right)^2 \leqq \frac{a}{\varrho}$ (poichè nel punto A $\varrho \geqq a$). Per conseguenza, anche nei punti esterni, o situati sulla superficie della sfera:

$$\theta < \frac{2\pi a}{\varrho}$$

Se dunque poniamo $M_2 = 2\pi a$, $V_2 = \frac{M_2}{\varrho}$, sarà in un punto qualunque dello spazio, e in particolare sulla superficie del conduttore,

$$\theta < V_2 .$$

Ma V_2, ossia $\frac{M_2}{\varrho}$, è il potenziale della massa *positiva* $M_2 = 2\pi a$ situata nel punto O. Avremo quindi per la formula (10), $e < \frac{2\pi a}{4\pi}$, ossia $e < \frac{a}{2}$.

Se il potenziale del conduttore invece d'esser uguale ad 1 è uguale a P, sarà, in valore assoluto:

$$e < \frac{a\mathrm{P}}{2}$$

Onde il teorema:

Quando un conduttore cavo, la cui cavità possa chiudersi mediante una superficie piana ω, contiene dell'elettricità in equilibrio, e P *è il suo potenziale, sulla superficie interna del conduttore si trova una quantità di elettricità minore del semiprodotto del potenziale* P *per il raggio a del minimo cerchio circoscritto ad ω.*

6. Le cose dette nei paragrafi 1-4 valgono quand'anche la superficie ω che chiude il conduttore sia costituita di più parti ω_1, ω_2, ecc.: θ rappresenterà allora la somma degli angoli secondo cui si vedono da un punto dello spazio le faccie interne di queste superficie.

Nel caso che esse siano tutte piane sarà in un punto qualunque A dello spazio:

$$\theta < \frac{2\pi a_1}{\varrho_1} + \frac{2\pi a_2}{\varrho_2} + \cdots$$

$a_1, a_2, \ldots$ denotando i raggi dei minimi cerchi circoscritti ad $\omega_1, \omega_2, \ldots$ e $\varrho_1, \varrho_2, \ldots$ le distanze dei loro centri dal punto A. Ma il secondo membro di questa formula è il potenziale delle masse positive $2\pi a_1, 2\pi a_2, \ldots$ situate nei centri dei cerchi. Avremo dunque:

$$e < \frac{2\pi a_1 + 2\pi a_2 + \cdots}{4\pi},$$

o più semplicemente:

$$e < \frac{\Sigma a}{2}$$

e se P è il potenziale del conduttore:

$$e < \frac{\Sigma a}{2} \cdot P$$

Per esempio: *in un conduttore formato da un cilindro cavo, a sezione circolare, aperto alle basi, la quantità di elettricità che si trova sulla superficie interna è sempre minore di* aP, *a denotando il raggio di questa superficie*, *e* P *il potenziale del conduttore.*

Fisica. — *Influenza della pressione del soffio nella elettrizzazione per gorgoglio d'aria nell'acqua pura ed in alcune soluzioni acide e saline.* Nota del dott. Umberto Piva, presentata dal Socio P. Blaserna.

Lo studio dell'elettrizzazione reciproca dell'aria e dell'acqua data da lungo tempo. Nel 1890 i signori Maclean e Goto [1], pubblicarono i risultati dei loro esperimenti circa la elettrizzazione dell'aria prodotta da un getto di acqua battente sopra superficie solide. Senza entrare nella descrizione del metodo e degli apparecchi usati da quei fisici, dirò soltanto che essi trovarono che l'aria si elettrizza negativamente e che la sua elettrizzazione diminuisce col diminuire del pulviscolo che essa ordinariamente contiene.

Anche il Lenard [2] intraprese il medesimo studio dal quale risultò: che l'elettrizzazione reciproca dell'aria e dell'acqua cambia di segno con l'aumentare della violenza del getto d'acqua; che questa assume generalmente il segno positivo, mentre l'aria assume quello negativo; che il fenomeno acquista proporzioni maggiori in corrispondenza alla maggiore purezza dell'acqua; che non tutti i gas si comportano come l'aria e che le soluzioni saline, cadenti attraverso l'aria, fanno cambiar di segno al fenomeno.

Gli esperimenti e le conclusioni a cui giunse il Lenard indussero J. J. Thomson [3] ad una serie di esperimenti consimili quasi per trovare confermata la sua ipotesi di un doppio strato di elettricità sui corpi, ipotesi ch'egli aveva emessa osservando il comportamento di una scarica elettrica entro i tubi a gas rarefatto. Si pose quindi a studiare quale influenza avessero nella produzione del fenomeno sia la purezza dell'acqua, sia la natura delle soluzioni acide o saline contenute nell'acqua e del gas avviluppante le goccioline liquide non che la temperatura. Egli osservò che l'acqua pura si

(1) Phil. Magazine, 1890, 30, 148.
(2) Wied. Annalen, 1892, 46, 584.
(3) Phil. Magazine, 1894, 37, 340, 358.

elettrizza positivamente, mentre delle soluzioni acide e saline alcune fanno assumere al liquido l'elettrizzazione positiva, altre l'elettrizzazione negativa. Alcune materie coloranti, quali la rosanilina, l'eosina, il metil violetto producono effetti molto più rimarchevoli di quelli delle sostanze inorganiche prese in esame. Dal modo di comportarsi di dette materie rispetto all'elettrizzazione dedusse tre tipi di curve che sintetizzano il fenomeno.

Quasi contemporaneamente alla Memoria di J. J. Thomson ne apparve un'altra dovuta all'opera investigatrice di William Thomson (1) concernente l'elettrizzazione dell'aria allorchè questa è fatta passare attraverso l'acqua. Anche questo eminente fisico trovò che l'acqua si elettrizza positivamente e l'aria negativamente raggiungendo, durante dieci minuti d'azione del gorgoglio, il potenziale di 5,5. Volta. Dai suoi esperimenti e da quelli del Lenard e di J. J. Thomson, egli potè inferire che il fenomeno della elettrizzazione reciproca fra aria e liquido è dipendente da condizioni inerenti alla materia.

Qualche anno dopo dalla pubblicazione della Memoria di W. Thomson il dott. E. Alessandrini (2) riprese il medesimo studio e si pose a ricercare il valore del potenziale a cui poteva giungere l'elettrizzazione dell'acqua distillata pura mediante il gorgoglio d'aria priva di pulviscolo. L'indagine non fu vana perchè egli constatò che l'acqua, sotto l'azione del gorgoglio d'aria, assume un potenziale limite dipendente dallo stato della sua purezza, e cioè tanto più elevato quanto più l'acqua è pura.

In seguito a questi risultati sì importanti stimai opportuno studiare il medesimo argomento allo scopo d'investigare quale influenza avesse sulla rapidità di elettrizzazione durante una determinata unità di tempo, che scelsi il minuto primo, l'azione del gorgoglio d'aria nell'acqua pura ed in alcune soluzioni acquose di materie organiche ed inorganiche. La pressione del soffio d'aria di cui mi valsi per ottenere il gorgoglio era variabile dai 10 ai 60 centimetri di un manometro ad acqua passando, ad ogni minuto di esperimento, alla pressione successiva di 10 in 10 centimetri.

L'apparecchio che usai per tale ricerca era composto di un bicchiere della capacità di 600 centimetri cubi d'acqua e contenente 200, di un elettrometro tipo Mascart e di un soffietto così disposti. Il bicchiere di vetro sottile era isolato dal suolo mediante sostegni di paraffina e comunicava per mezzo di un corto e sottile filo di rame posto con un'estremità fra la sua base ed il sostegno isolante coperto da un foglio di stagnola, ad una coppia di quadranti dell'elettrometro, essendo la conduttività del vetro del vaso sufficiente per portare all'esterno le cariche. L'altra coppia di quadranti era posta al suolo insieme alla sua custodia, mentre l'ago veniva caricato dal polo positivo di una pila secca formata di alcune centinaia di di-

(1) Nature, 1894-95, 495.

(2) Nuovo Cimento, dicembre 1902.

schetti di carta ramata e stagnata, essendo l'altro polo in comunicazione con buona terra mediante la condottura del gas.

Superiormente al bicchiere, e sempre ad una medesima altezza dalla bocca del medesimo, era disposta una cappa entro la quale una fiammella a gas costituiva un tiraggio continuo e regolare dell'aria elettrizzata contenuta nel bicchiere. L'aria dal soffietto innanzi di essere immessa nel liquido mediante uno speciale tubo di efflusso, veniva diselettrizzata e privata di pulviscolo da un filtro formato di un grosso cilindro di ottone comunicante col suolo, contenente del cotone idrofilo e dischetti di rete metallica.

Studiai la forma del tubo di efflusso e trovai il miglior risultato adoperandone uno al quale avevo schiacciato l'orificio di uscita e lasciato due forellini opposti sulla linea dello schiacciamento, talchè il getto d'aria seguiva l'andamento di due linee divergenti.

Dopo essermi bene accertato della dipendenza del fenomeno dalla esclusiva causa del gorgoglio, passai senz'altro alle ricerche propostemi.

A tal fine, per mettere in relazione il comportamento della elettrizzazione delle soluzioni con quello dell'acqua pura, ebbi l'avvertenza di elettrizzare la sola acqua distillata per ogni sostanza da studiare.

Nei vari esperimenti con la sola acqua distillata ottenni sempre che l'elettrizzazione della medesima era positiva, conforme alle ricerche degli altri fisici, ed il suo andamento seguiva quello di una retta passante per l'origine di due assi coordinati dei quali sull'ascissa siano indicate le pressioni del soffio d'aria, e sull'ordinata lo spostamente in millimetri della scala elettrometrica.

Un fenomeno singolare ottenni studiando le soluzioni di bicloruro e bisolfato di chinina. Nelle tabelle che seguono raccolgo i dati che si riferiscono alle caratteristiche di sei soluzioni di bicloruro di chinina e sei di di bisolfato. Per quanto concerne il valore del potenziale elettrico un Volta corrisponde alla deviazione di 34 mill.

Soluzioni di bicloruro di chinina.

QUANTITÀ della sostanza contenuta in 200 cc. di acqua	Pressioni del soffio d'aria in centimetri d'acqua					
	10	20	30	40	50	60
	Deviazioni in millimetri della scala elettrometrica					
A gr. 0,000125	+ 38	+ 67	+ 88	+ 95	+ 94	+ 88
B » 0,000185	+ 36	+ 39	+ 35	+ 35	+ 14	+ 3
C » 0,000310	+ 2,0	— 5	— 28	— 57	— 96	— 129
D » 0,068900	— 2,0	— 4,6	— 8	— 10	— 7	0
E » 0,078900	0	— 3,0	— 4,6	— 5	— 2,5	+ 6
F » 0,098900	0	0	+ 1	+ 2,6	+ 8	+ 18

Soluzioni di bisolfato di chinina.

QUANTITÀ della sostanza contenuta in 200 cc. di acqua	Pressioni del soffio d'aria in centimetri d'acqua					
	10	20	30	40	50	60
	Deviazioni in millimetri della scala elettrometrica					
A gr. 0,000100	+ 29	+ 50	+ 65	+ 76	+ 87	+ 79
B » 0,000150	+ 16	+ 25	+ 22	+ 22	+ 14	— 1
C » 0,000175	+ 10	+ 15	+ 11	+ 4	— 6	— 18
D » 0,059000	— 1	— 6	— 8,5	— 10	— 7,5	0
E » 0,076000	— 1,5	— 2,4	— 4	— 2	+ 2	+ 7
F » 0,141600	0	+ 1	+ 2	+ 5	+ 10	+ 19

Curve riferentisi alle soluzioni A, B, C, D *del bicloruro di chinina.*

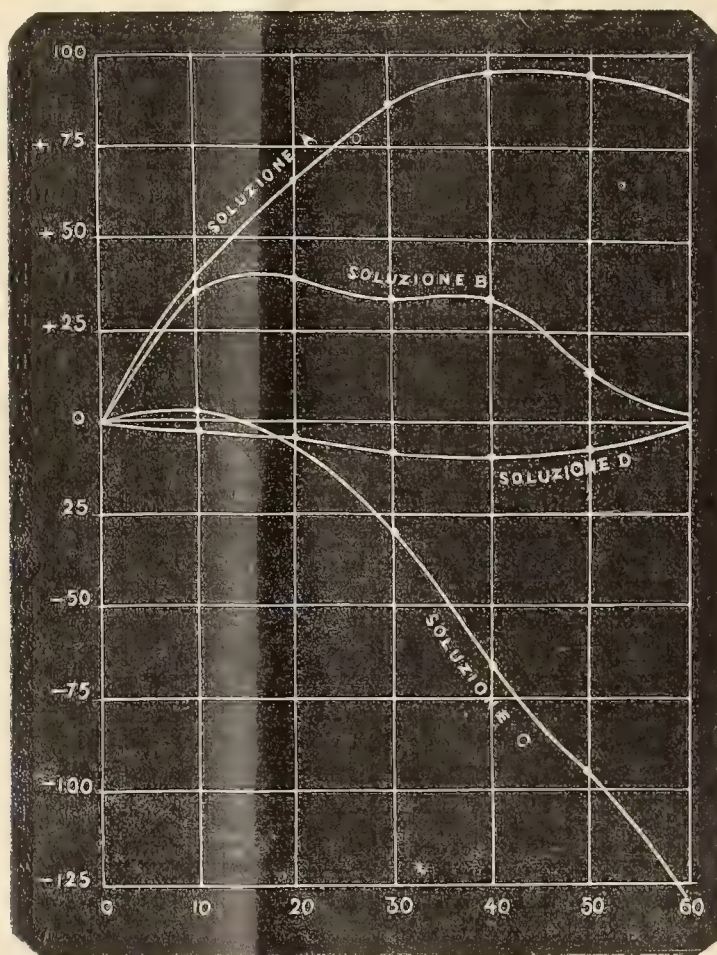



Fig 1.

Curve riferentisi alle soluzioni E, F *del bicloruro di chinina.*

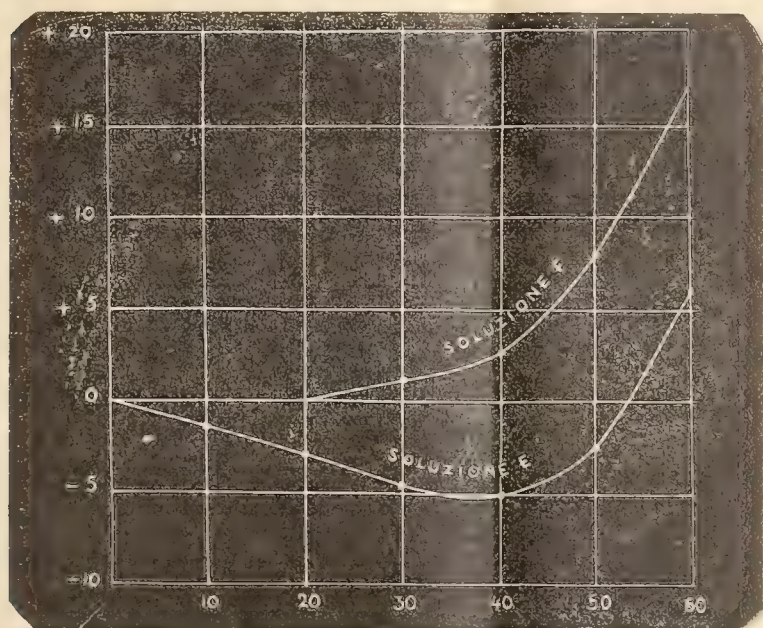



Fig. 2.

Curva riferentesi alla soluzione A *di bisolfato di chinina.*

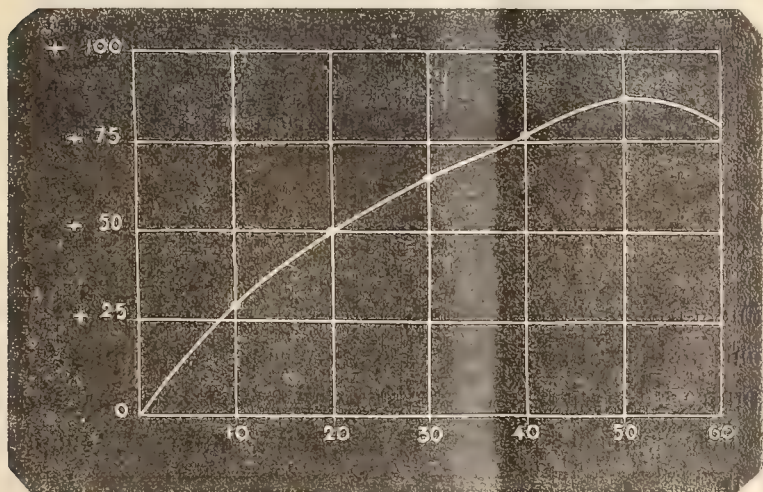



Fig. 3.

Dall'esame delle curve si nota di leggeri una grande analogia di comportamento per le soluzioni di bicloruro e di bisolfato di chinina, senonchè l'effetto è ben più rimarchevole nelle soluzioni di bisolfato,

Curve riferentisi alle soluzioni B, C, D, E, F *di bisolfato di chinina.*

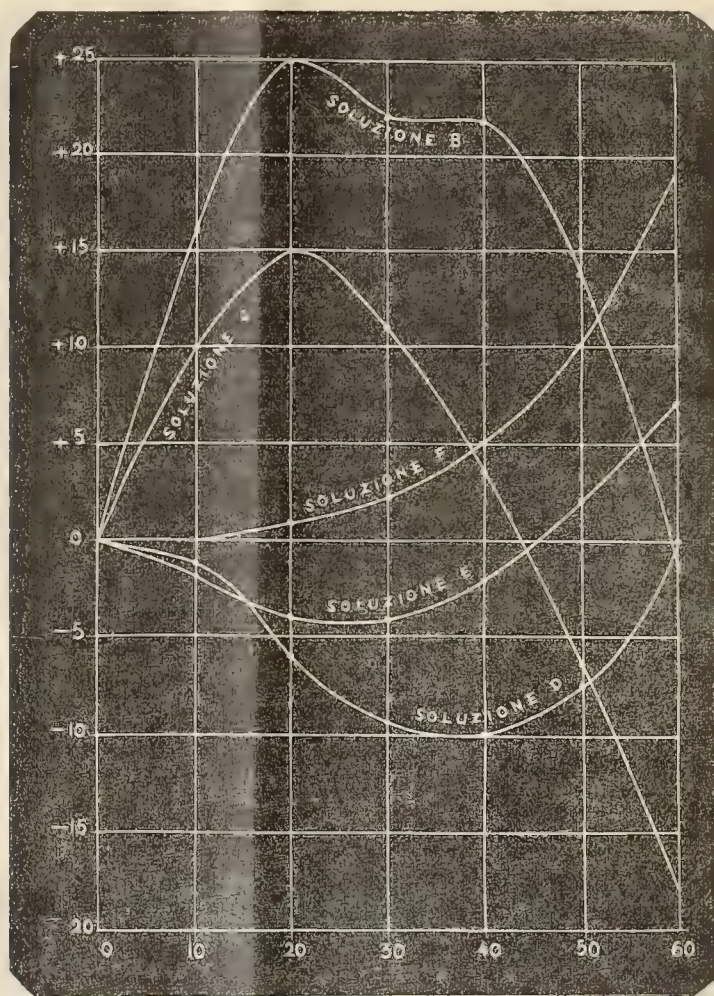



Fig. 4.

Riassumendo si può dire che per entrambi questi sali havvi dei gradi di concentrazione delle soluzioni per le quali la pressione del soffio d'aria non solo fa diminuire l'elettrizzazione positiva della soluzione (curve B dei sali di bicloruro e bisolfato) ma fa anche mutar di segno al fenomeno, sia dal positivo al negativo (curve C riferentisi ai due sali) sia dal negativo al positivo (curve E).

Avendo esteso la mia ricerca alle soluzioni acquose di acido acetico, cloridrico, bromuro di sodio, tartrato sodico potassico ed esculina, ho potuto notare che, tanto l'esculina, nei limiti delle sue soluzioni, quanto l'acido acetico non presentano il fenomeno dianzi osservato nelle soluzioni di chinina. Anzi con l'uso delle diverse pressioni su gradi diversi di concentrazione delle soluzioni

non ho ottenuto nè un massimo di elettrizzazione, nè un mutamento di segno. L'elettrizzazione si è mantenuta sempre positiva pur diminuendo di valore.

Senonchè nelle concentrazioni molto forti di acido acetico si nota bensì l'influenza della pressione del soffio d'aria sull'effetto elettrico, ma soltanto alle pressioni superiori ai 30 centimetri di acqua.

Per quanto riguarda le soluzioni di acido cloridrico, di bromuro di sodio e di tartrato sodico-potassico, si osserva bensì un mutamento di segno sull'effetto elettrico, ma esso anzichè all'influenza della pressione del soffio di aria, deriva soltanto dal grado di concentrazione della soluzione.

Il risultato da me trovato per le soluzioni di bisolfato e bicloruro di chinina è certamente singolare e degno di nota perchè non rientra bene nelle spiegazioni che si dànno per solito dei fenomeni di elettrizzazione fra gas e liquidi.

Così se l'elettrizzazione è dovuta ad una lacerazione del doppio strato elettrico di contatto fra aria e liquido, non s'intende allora come il segno della elettrizzazione dell'aria dipenda dalla violenza del soffio.

Per assicurarmi in modo definitivo della esistenza del fenomeno, volli esplorare anche il potenziale dell'aria adoperando così condizioni sperimentali ben diverse dalle precedenti. Feci uso di un soffietto e di un filtro per privare l'aria del pulviscolo; e, in luogo del bicchiere adoperai una bottiglia di Wolf a tre aperture contenente circa 250 cc. di acqua distillata. All'apertura di mezzo era saldato il tubo di efflusso d'aria mediante tappo di sughero e paraffina; in uno laterale era adattato, e isolato elettricamente dalla bottiglia, un filtro elettrico formato di un tubetto di ottone contenente della lana di vetro; la terza apertura comunicava anch'essa col soffietto e serviva, mediante un appropriato rubinetto, ad immettere nella bottiglia una certa quantità d'aria e cacciar via quella preventivamente elettrizzata nel passaggio attraverso l'acqua. Il filtro elettrico era in comunicazione con una coppia di quadranti dell'elettrometro; l'altra coppia e la bottiglia comunicavano con la terra per mezzo di una condottura di gas; l'ago era caricato col polo positivo di una pila a secco, avendo l'altro polo in comunicazione col suolo.

Sebbene di effetto inferiore non ostante che la sensibilità dell'elettrometro fosse molto maggiore che nella precedente disposizione, il fenomeno dianzi trovato si riprodusse perfettamente togliendo, per tal modo, qualsiasi dubbio sulla sua autenticità.

Considero quindi questo risultato come il più importante della mia ricerca, risultato che può esprimersi dicendo: che per determinate concentrazioni delle soluzioni dei due sali di chinina, il segno elettrico dell'aria è dipendente dalla pressione del soffio.

Chimica. — *Sopra i sali di rame e di nickel di alcuni amminoacidi* (1). Nota preliminare di G. Bruni e C. Fornara, presentata dal Socio G. Ciamician.

Fra i sali più caratteristici degli amminoacidi sono da annoverarsi quelli di rame, i quali per essere ben cristallizzati e poco solubili in acqua si prestano assai bene ad isolare ed a purificare gli amminoacidi stessi. Fra i caratteri più interessanti di tali sali di rame è il colore il quale si scosta assai dall'azzurro chiaro o tendente al verde degli ordinarî sali di rame ed è invece un azzurro violetto assai cupo perfettamente simile a quello dei sali cupriammonici.

I numerosi autori che si occuparono di tali sali non sembrano aver data alcuna importanza a tale fatto, seppure taluni ebbero a rilevarlo. Mauthner e Suida (2) osservarono bensì che la glicocolla può dare un sale di rame che si presenta in due forme: una aghiforme ed azzurra chiara, l'altra lamellare e violetta scura.

Nè essi però, nè altri autori si occuparono della ragione di tale colorazione, nè delle relazioni che essa potesse avere con altre proprietà degli stessi sali, e nemmeno rilevarono la somiglianza coi composti cupriammonici. Noi credemmo quindi non privo di interesse l'esaminare un po' da vicino questi sali e di indagarne le proprietà e la possibile costituzione. Ci proponemmo poscia di preparare i sali di nickel, i quali almeno per gli acidi più comuni, erano sconosciuti, per vedere se presentino caratteri simili a quelli di rame.

I. — *Sali di rame.*

Esaminammo i sali degli acidi seguenti: glicocolla, α-alanina, acido α-amminoisobutirrico, leucina, acido aspartico, asparagina, acidi o-, m-, e p-amminobenzoici. Salvo i sali dei tre ultimi acidi, tutti gli altri mal si potrebbero preparare per doppio scambio e nemmeno converrebbe trattare l'acido coll'ossido di rame precipitato a caldo, poichè l'acido stesso per la sua estrema debolezza non sarebbe in grado di scioglierlo. Assai conveniente è invece un metodo indicato da Heintz (3). Ad una soluzione di idrato di bario si aggiunge *a freddo* la quantità calcolata di solfato di rame in modo che

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Monatshefte f. Chemie, 1890, 374.

(3) Lieb. Ann. *198*, 49.

la reazione alcalina sia appena scomparsa. Si ottiene così una poltiglia costituita da una sospensione di solfato di bario e di idrato di rame in acqua pura. Si scioglie ora l'amminoacido in acqua e vi si aggiunge un eccesso della poltiglia; si scalda prima a bagno maria, quindi all'ebullizione; la formazione di ossido nero deve avvertire dell'effettiva presenza di eccesso di idrato. Si filtra ora bollente e dalla soluzione concentrata si fa cristallizzare il sale.

Diciamo subito che i sali degli acidi amminobenzoici presentano un color verde la cui intensità va crescendo dall'*orto* al *para*-derivato. L'aspartato di rame presenta un colore azzurro alquanto tendente al violetto ed ha così una colorazione che sta fra quella degli ordinarî sali di rame e quella dei composti cupriammonici. I sali di tutti gli altri α-amminoacidi grassi posseggono la caratteristica colorazione violetta. Questa colorazione è tale che aggiungendo alle loro soluzioni ammoniaca acquosa non si ha nessuna intensificazione notevole del colore.

Potemmo constatare che al colore vanno accoppiate molte delle proprietà dei sali cupriammonici e così questi sali *non danno molte delle reazioni caratteristiche dell'ione rameico.*

Eseguimmo le esperienze principalmente coi sali della glicocolla e dell'alanina pei quali, avendoli analizzati, possiamo confermare le formule: $(C_2H_4O_2N)_2\,Cu\,.\,H_2O$ e $(C_3H_6O_3N)_2\,Cu\,.\,H_2O$ [1]. Il quadro seguente dà un'idea del loro comportamento coi principali reagenti dei sali rameici:

Con *idrato potassico*: non danno alcun precipitato di idrato rameico.
" *carbonato sodico*: " " carbonato rameico.
" *acido solfidrico* e
coi *solfuri alcalini*: precipita il solfuro, ma solo incompletamente.
" *cianuro potassico*: si ha decolorazione della soluzione.
" *ferrocianuro potassico*: non si ha precipitato, ma solo dopo alcun tempo una colorazione rosso bruna.
" *solfocianato potassico*: non si ha precipitato di CuCNS.

Questo comportamento dimostra che nelle soluzioni di questi sali non si hanno presenti ioni Cu che in piccolissime concentrazioni, talchè con molti reattivi non si riesce a superare il valore del relativo prodotto di solubilità. Solo coll'acido solfidrico si ha precipitazione del solfuro poichè essendo minimo il valore del suo prodotto di solubilità, basta la presenza di quantità anche minime dell'ione Cu per avere la reazione. Della possibile costituzione di questi sali parliamo poi.

[1] Strecker, Lieb. Ann., *75*, 29; Jahresberichte, 1850, 385.

II. — *Sali di nickel.*

Questi sali erano finora, come dicemmo, sconosciuti. Li preparammo con un metodo affatto identico a quello di Heintz pei sali di rame, aggiungendo cioè alla soluzione dell'aminoacido una poltiglia di idrato di nickel e solfato di bario, filtrando e concentrando:

Amminoacetato di nickel. La soluzione ottenuta come ora si disse è di un colore azzurro identico a quello dei composti nickelammonici; concentrando a bagno maria si ha un liquido sciropposo che evaporato nel vuoto deposita il sale in cristallini minuti azzurro pallidi assai solubili in acqua. Corrisponde alla formola: $(C_2H_4O_2N)_2Ni \cdot 2H_2O$.

I. gr. 0,1523 di sale perdettero a 150° gr. 0,0222 di H_3O.
II. gr. 0,1658 di sale diedero per combustione gr. 0,0715 di H_2O e gr. 0.1252 di CO_2.
III. gr. 0,3124 di sale diedero gr. 0,0986 di NiO.

In 100 parti:

	Calcolato		Trrvato	
	per $(C_2H_4O_2N)_2Ni \cdot 2H_2O$	I.	II.	III.
C:	19,76	—	20,58	—
H:	4,97	—	4,82	—
Ni:	24,16	—	—	24,80
H_2O:	14,83	14,50	—	—

α. Ammino propionato di nickel. Presenta proprietà al tutto simili a quelle del sale della glicocolla. Ha la composizione: $(C_3H_6O_2N)_2 \cdot Ni\,4H_2O$.

I. gr. 0,1970 del sale diedero alla combustione gr. 0,1240 di H_2O e gr. 0,1673 di CO_2.
II. gr. 0,1920 del sale diedero gr. 0,0470 di NiO.
III. gr. 0,1638 del sale perdettero a 150° gr. 0,0385 di H_2O.

In 100 parti:

	Calcolato		Trovato	
	per $(C_3H_6O_2N)Ni \cdot 4H_2O$	I.	II.	III.
C:	23,46	23,17	—	—
H:	6,57	7,05	—	—
Ni:	19,03	—	19,25	—
H_2O:	23,48	—	—	23,51

Preparammo quindi anche i sali della asparagina, dell'acido aspartico e degli acidi o-, m-, e p-amminobenzoici. Questi tre ultimi presentano il color verde caratteristico degli ordinarî sali di nickel e sono praticamente insolubili in acqua. L'aspartato è invece assai solubile; la sua soluzione ha però

il colore verde smeraldo dei sali di nickel ed anche il sale solido è verde pallido. Invece il sale dell'asparagina è azzurro pallido allo stato solido ed azzurro scuro in soluzione concentrata come i sali della glicocolla e dell'alanina.

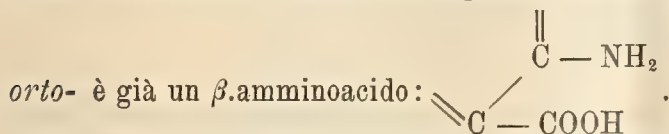
La concentrazione dell'ione metallico sembra essere nelle soluzioni di questi sali di nickel maggiore che non nei sali di rame poichè p. es. i sali della glicocolla e dell'alanina danno precipitato non solo coi solfuri alcalini, ma anche cogli idrati e coi carbonati alcalini. Non danno invece precipitati col ferrocianuro potassico e col fosfato sodico.

Il sale dell'asparagina si accosta di più al comportamento dei composti metallammonici poichè non precipita nè cogli idrati, nè coi carbonati alcalini e solo incompletamente coi solfuri alcalini.

L'asportato dà tutte le reazioni normali dei sali di nickel.

Quanto all'interpretazione dei fatti osservati, pur riservandoci di studiare a fondo l'argomento, si possono fin d'ora fare le considerazioni seguenti:

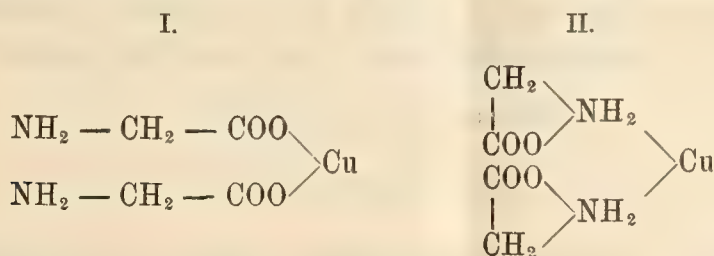
1° Sembra necessario che il gruppo $-NH_2$ sia nell'acido contenuto in posizione α affinchè i sali di rame e di nickel abbiano le proprietà dei composti metallammonici. Ciò risulta dalle proprietà del sale dell'acido aspartico il quale ha i suoi due carbossili uno in posizione α, l'altro in posizione β rispetto all'ammino. Così pure per gli acidi amminobenzoici poichè anche l'acido

orto- è già un β.amminoacido: $\begin{matrix} \| \\ C - NH_2 \\ \diagdown \diagup \\ C - COOH \end{matrix}$.

2° Quanto alla costituzione dei sali in questione possono farsi almeno due supposizioni. Secondo una essi avrebbero, invece della struttura I di un vero sale di rame o di nickel, quella II.

I.

$$\begin{matrix} NH_2 - CH_2 - COO \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad Cu \\ NH_2 - CH_2 - COO \diagup \end{matrix}$$

II.

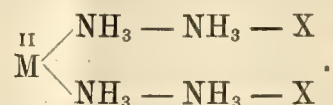
$$\begin{matrix} CH_2 \diagdown \\ | \quad NH_2 \diagdown \\ COO \diagup \\ \qquad\qquad Cu \\ COO \diagdown \\ | \quad NH_2 \diagup \\ CH_2 \diagup \end{matrix}$$

Questa supposizione è avvalorata dal fatto osservato da Willstätter [1] che gli eteri degli amminoacidi coll'alchile all'ossigeno possono in determinate condizioni trasformarsi in eteri coll'alchile all'azoto. Così l'etere metilico della dimetilglicocolla scaldato in tubi chiusi passa a betaina:

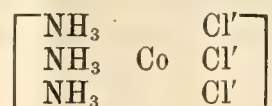
$$\begin{matrix} CH_2 - N(CH_3)_2 \\ | \\ COOCH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 - N(CH_3)_3 \\ | \quad \diagup \\ COO \end{matrix}$$

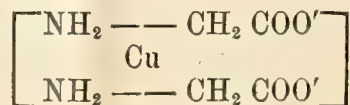
(1) Berichte XXXV, 585 (1902).

La struttura I è per i sali di rame e di nickel degli α.amminoacidi grassi da escludersi affatto, poichè essi non danno le comuni reazioni dei sali rameici e di nickel e le loro soluzioni non contengono perciò i ioni $Cu^{\cdot\cdot}$ e $Ni^{\cdot\cdot}$, o solo in minime traccie. Accenneremo che i sali di nickel della glicocolla e dell'alanina scaldati a 150° perdono l'acqua di cristallizzazione e da azzurri diventano verdi. Ai sali anidri corrisponderebbero quindi forse la formola I. Il mutamento è però solo transitorio poichè i sali anidri verdi ridisciolti in acqua ridanno una soluzione azzurro cupo.

L'ipotesi ora esposta corrisponderebbe in certo modo alla teoria di Blömstrand-Jörgensen pei composti metallammonici:

$$\overset{II}{M}\begin{cases} NH_3 - NH_3 - X \\ NH_3 - NH_3 - X \end{cases}.$$

L'altra ipotesi a cui accennammo prima corrisponde invece alla teoria di Werner. Secondo questa, p. es., il cloruro di triammincobalto è costituito da un complesso in cui intorno all'atomo di Co trivalente stanno raggruppate 3 molecole di NH_3 e 3 ioni negativi monovalenti:

$$\begin{bmatrix} NH_3 & & Cl' \\ NH_3 & Co & Cl' \\ NH_3 & & Cl' \end{bmatrix}$$

Il complesso risulta quindi neutro e non ionizzato. Trasportiamo questo modo di vedere ai nostri sali tenendo conto che il rame è bivalente anzichè trivalente e che il suo numero di coordinazione è 4 in luogo di 6. Ogni radicale della glicocolla $NH_2 - CH_2 - COO$ o di altro amminoacido monovalente compirebbe contemporaneamente la funzione di ione negativo monovalente e di una molecola di ammoniaca sostituita; si ha quindi un complesso

$$\begin{bmatrix} NH_2 - - CH_2\,COO' \\ Cu \\ NH_2 - - CH_2\,COO' \end{bmatrix}$$

il quale come il cloruro di triammincobalto è neutro e non ionizzato.

Diamo queste considerazioni con riserva, poichè una decisione potrà solo aversi mediante l'impiego di metodi chimico-fisici. Da alcune esperienze crioscopiche preliminari ci risulterebbe che i sali della glicocolla e della alanina sono poco o quasi nulla dissociati, ma data la poca solubilità dei sali di rame, il metodo crioscopico non è abbastanza sensibile per potervi fondare conclusioni decisive. Migliori risultati porterà senza dubbio la misura della conducibilità elettrica che ci riserviamo di compiere in seguito.

Nutriamo fiducia di poter continuare indisturbati questo studio, estendendolo ad altri amminoacidi ed ai sali di altri metalli e sopratutto di cobalto.

Chimica. — *Sugli equilibri fra clorocanfora e bromocanfora.* Nota di MAURIZIO PADOA, presentata dal Socio CIAMICIAN [1].

Le esperienze descritte nella Nota precedente furono eseguite con clorocanfora e bromocanfora destrogire, ottenute dalla canfora comune. Mi è sembrato non privo d'interesse vedere se ed in qual modo poteva differire il comportamento della bromocanfora levogira con la clorocanfora destrogira. Si poteva pensare ad esempio che queste due sostanze potessero dare un composto racemico di carattere speciale, combinandosi molecola a molecola [2]. Neppure era da escludere la formazione di cristalli misti, che venne già ammessa per alcuni stereoisomeri [3].

La bromocanfora levogira venne preparata dalla l-canfora gentilmente fornitami dalla Casa Schimmel e C°; la l-bromocanfora ha naturalmente le stesse proprietà del corpo destrogiro e come quello è dimorfa monotropa. La forma labile è monometrica e fonde a circa 46°; quella stabile è monoclina e fonde a 75°. Della natura del dimorfismo della clorocanfora ho dato notizia nella Memoria precedente.

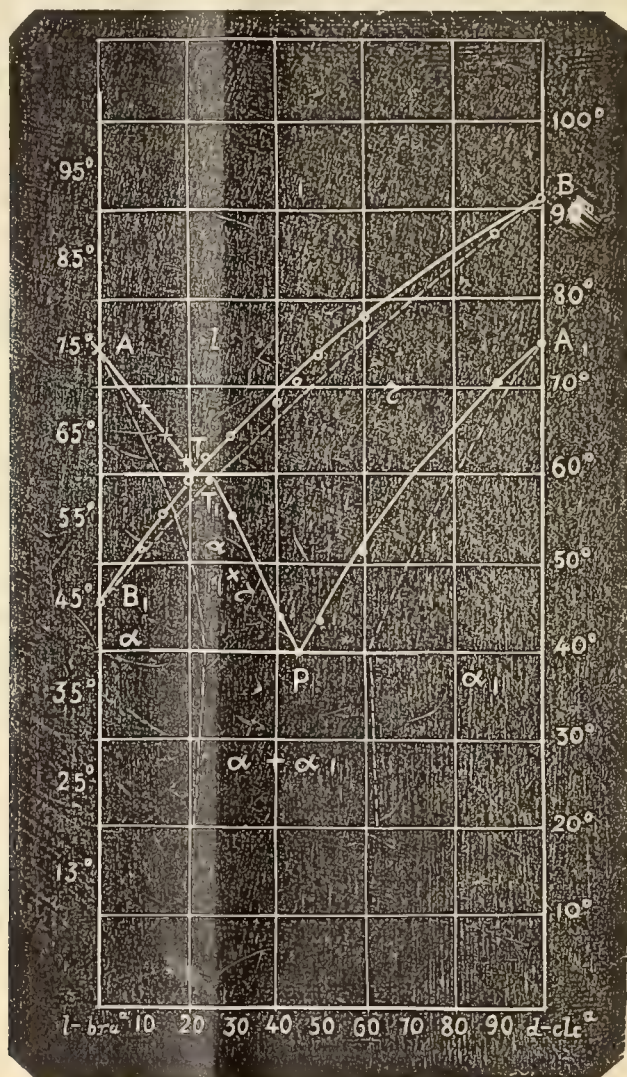
I dati che seguono, riferentisi ai punti di fusione e di trasformazione delle varie miscele di l-bromocanfora e l-clorocanfora, li ottenni osservando le sostanze in un sottile tubetto immerso in un bagno d'acqua; ho sempre tenuto conto delle temperature alle quali le rispettive fusioni o trasformazioni erano avvenute in modo completo.

l-bromocanfora su 100 gr. di miscela	Punti di fusione		Punti di trasformazione
	Forma monoclina	Forma monometrica	
—	—	—	—
100	75°	circa 46°	—
90	68	52	—
85	65	56	—
80	62	59,5	—
75	—	62,5	59°-60°
70	—	65	56
60	—	68	44
55	—	71	40
50	—	74	43-44
40	—	78	52
10	—	87,5-88	71
d-clorocanfora pura	—	92	75

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Küster (Berichte XXXI, 1853) ritiene assai probabile che un tal caso si verifichi. — Centverszwer (Zeitschr. für physik. Ch. XXIX, 723) ha tentato di verificare la cosa sperimentalmente, ma senza risultati concludeuti.

(3) Vedi, ad esempio, Kipping e Pope, Journ. Chem. Soc., 71, 993.

Nelle miscele che contengono meno dell' 80 % di l-bromocanfora, la forma monoclina cristallizza dal liquido con velocità piccola; la velocità di trasformazione della forma monometrica in monoclina è notevole nelle miscele che contengono più dell' 85 % di l-blomocanfora; decresce assai aumentando la quantità di d-clorocanfora.

I cristalli monoclini nelle miscele che contengono meno dell' 85 % di l-bromocanfora, si formano a stento dai monometrici, e soltanto a freddo; le miscele monometriche cristallizzano tutte dal loro liquido presentando un numero notevole di germi spontanei di cristallizzazione ed una velocità mediocre ma uguale a quella della clorocanfora pura. Inoltre questi cristalli misti monometrici fondono tutti assai nettamente, e però si deve ritenere che per essi il coefficiente di ripartizione fra la fase liquida e la solida sia assai vicino all'unità.

I precedenti dati mi hanno servito a tracciare col solito metodo un diagramma (vedi figura in cui ho anche segnate punteggiate le curve non osser-

vate, ma di cui è facile prevedere l'esistenza e l'andamento. Si tratta, come si vede, di un caso di isodimorfismo preveduto, come l'altro già descritto, da Roozeboom [1], salvo i tratti labili.

Le due sostanze danno una serie continua di cristalli misti nella forma monometrica (curva BB, e coniugata); di questi cristalli sono stabili quelli che contengono meno di 78 % di l-bromocanfora, e labili gli altri. Inoltre si ha una serie discontinua di cristalli misti monoclini (curva di fusione AT e curva di trasformazione A_1P): ciò è confermato anche dalle osservazioni fatte sulle velocità di trasformazione [2].

Ciò che distingue questo caso da quelli finora osservati è (oltre che la esistenza della curva labile TB), la formazione di una serie discontinua di cristalli misti, i quali tuttavia sono della stessa forma monoclina. Ciò si deve al fatto che le forme monocline dei due componenti sono quasi perfettamente identiche [3]. Le varie forme di soluzioni solide sono distribuite nei vari campi delimitati dalle curve descritte: α è il campo dei cristalli monoclini ricchi in l-bromocanfora; α_1 è il campo dei cristalli pure monoclini ricchi in d-clorocanfora. In r si hanno soluzioni solide monometriche; in $\alpha + r$ e in $\alpha + \alpha_1$ si hanno conglomerati delle varie forme cristalline. Le soluzioni solide monometriche si possono ottenere labili a basse temperature, e ciò tanto più facilmente quanto maggiore è il loro contenuto in d-clorocanfora.

In T si ha un punto multiplo dove coesistono il liquido e le forme cristalline α ed r; P è un altro punto multiplo in cui coesistono cristalli α, α_1 ed r.

Da quanto precede si vede che fra queste due sostanze non si forma alcun composto racemico. Piuttosto, stando alla nomenclatura adottata per gli antipodi ottici, si può dire che la l-bromocanfora e la d-clorocanfora danno dei cristalli misti pseudoracemici.

La miscela inattiva, che contiene 39.12 % di bromocanfora levogira è infatti omogenea al di sopra di 53° (vedi figura).

Con ciò rimane dimostrato che quelle relazioni che intervengono fra antipodi ottici, si possono anche verificare fra i rispettivi cloroderivati destrogiri e bromoderivati levogiri, o viceversa; oltre al Cl e al Br si potranno ugualmente considerare altri gruppi sostituenti isomorfogeni. Il fatto che nel caso descritto si abbiano cristalli misti pseudoracemici in luogo di un composto racemico, è facilmente comprensibile quando si consideri che nei derivati della canfora si osserva generalmente che gli antipodi ottici tendono a

[1] Zeitschr. für physik. Ch. XXX, 427, fig. 19.

[2] Sul significato di queste osservazioni vedi altra Nota in questi Rendiconti, 1904, I, 329.

[3] Le misure cristallografiche, che ho riportate nella precedente Nota, si riferiscono ai due corpi destrogiri; ma valgono anche evidentemente pei loro antipodi ottici.

dare soluzioni solide piuttosto che corpi racemici. Mi propongo di tentare di realizzare quest'ultimo caso con altri derivati.

Farò osservare per ultimo che la natura dell'equilibrio descritto suggerisce considerazioni analoghe a quelle fatte nella precedente Nota, riguardo ai tratti labili delle curve di congelamento nei casi di isodimorfismo.

Mineralogia. — *Contributi alla mineralogia della Sardegna. I. Atacamite, valentinite, leadhillite, caledonite, linarite ed altri minerali dell'Argentiera della Nurra (Portotorres).* Nota di ALBERTO PELLOUX, presentata dal Socio G. STRÜVER.

Inizio con questa Nota la descrizione di diversi minerali sardi, avuti in studio dall' ing. G. B. Traverso, che appartengono alla raccolta del Museo Civico di Genova. Quelli di cui qui si tratta vennero riuniti dall' ing. Ottavio Garzena attuale direttore della miniera dell'Argentiera della Nurra. All'amico carissimo che mi volle collaboratore nella descrizione e nel riordinamento della sua collezione particolare e di quella veramente splendida da lui donata alla città di Genova, ed all'ottimo ing. Garzena al quale devo altri intessanti esemplari, insieme a precise indicazioni relative alla loro giacitura, mi è grato di qui porgere i miei ringraziamenti.

Sebbene le accurate descrizioni che il Lovisato [1] ed il Rimatori [2] diedero di due fra i più interessanti minerali che si rinvengono all'Argentiera della Nurra siano assai recenti, varî autori più o meno diffusamente scrissero intorno a questa miniera o solo semplicemente ad essa, o ad alcune delle specie minerali che vi si raccolgono, accennarono. Basti ricordare il Barelli [3], il Baldracco [4], il Sella [5], lo Jervis [6] ed il Rodriguez [7]

(1) D. Lovisato, *La bournonite nella miniera della Argentiera della Nurra (Portotorres, Sardegna)*. Rend. R. Acc. dei Lincei, vol. XI, 2° sem. 1902, serie 5ª, fasc. 12°.

(2) C. Rimatori, *La galena bismutifera di Rosas (Sulcis) e blende di diverse località di Sardegna*. Rend. R. Acc. dei Lincei, vol. XII, 1° sem. 1903, serie 5ª, fasc. 7°.

(3) V. Barelli, *Cenni di statistica mineralogica degli Stati di S. M. il Re di Sardegna*. Torino, 1835, pag. 597.

(4) G. Baldracco, *Cenni sulla costituzione metallifera della Sardegna*. Torino, 1854, pag. 286-302.

(5) Q. Sella, *Condizioni dell' industria mineraria nell' isola di Sardegna*. Relazione alla Camera dei Deputati per la Commissione d'inchiesta. Roma, 1871, pag. 48-49.

(6) G. Jervis, *I tesori sotterranei d'Italia*, parte III (*Le isole*). Roma, 1881, pag. 139-43.

(7) F. Rodriguez, *Genesi del giacimento blendoso del bacino della Nurra*. Sassari, 1900.

fra i primi; fra gli altri il Lamarmora [1], il Fuchs e De Launay [2], il Bertolio [3] ed il Novarese [4]. Nessuno di questi autori, però, prese particolarmente in esame i minerali dell'Argentiera e soltanto col Lovisato si seppe che il così detto *falherz* di questa miniera è invece *bournonite* e dal Rimatori si ebbero analisi quantitative, complete, di questo minerale e della *blenda cadmifera* della stessa località.

Il filone dell'Argentiera, oggi coltivato per conto della Società di Correboi, attraversa gli scisti che nella regione della Nurra costituiscono un lembo del siluriano, secondo alcuni, dell'uroniano, secondo altri geologi [5]. La frattura, unica alle estremità nord-est e sud-ovest del filone, è doppia nella parte intermedia dove si notano due fratture, all'incirca parallele, le quali danno luogo a due zone mineralizzate, collegate da altre fratture nord-10°-est. I due filoni sono detti, l'uno: *filone del muro* o *di S. Rocco*, l'altro: *filone del cadente* o *sott'acqua*; il primo consta di blenda e quarzo con rare impregnazioni e vene di galena argentifera, mentre il secondo presenta un miscuglio di blenda, galena, quarzo, bournonite, poca stibina, pirite e calcopirite. La roccia incassante è spesso alterata al contatto e la salbanda, quando esiste, è argillosa.

La matrice predominante è il *quarzo*, ma fra le ganghe compariscono anche, benchè in minore proporzione, la *barite*, la *limonite*, il *carbonato di ferro* ed insieme scisti quarzosi ed argillosi.

Dei minerali metalliferi: la *blenda*, la *galena*, la *stibina*, la *pirite*, la *calcopirite*, la *bournonite* (sotto il nome di fahlerz) e, secondo lo Jervis, la *tennantite* [6] sono noti da tempo, mentre la presenza di un *solfoantimoniuro di piombo* senza rame, forse analogo alla jamesonite, fu segnalata dal Lovisato [7].

Fra i minerali dovuti all'alterazione di quelli metalliferi non erano finora conosciuti che la *melanterite*, la *goslarite* e l'*anglesite*, citati dallo Jervis [8] e della probabile *cervantite* [9] nominata dal Lovisato. A quest'ultima classe appartengono quasi tutte le specie, che qui descrivo.

[1] A. de La Marmora, *Itinéraires de l'Ile de Sardaigne.* Turin, 1860, tome II, pag. 377-78.

[2] Ed. Fuchs et L. De Launay, *Traité des gîtes minéraux et métallifères.* Paris, 1893, pagg. 390, tome II.

[3] S. Bertolio, *Su di un criterio per giudicare della continuazione in profondità dei giacimenti zinciferi in Sardegna.* Resoconti delle sedute dell'Associazione mineraria sarda, vol. I, fasc. 7°, pag. 6. Iglesias, 1896.

[4] V. Novarese, *Miniere di zinco* ecc., pag. 407 della traduzione italiana della *Penisola Italiana* di Th. Fischer, Torino, 1902.

[5] S. Traverso, *Note sulla tettonica del siluriano in Sardegna,* 1892, pp. 7-9.

[6] Jervis, op. cit., pag. 141.

[7] Lovisato, op. cit., pag. 361.

[8] Jervis, op. cit., pag. 141.

[9] Lovisato, op. cit., pag. 360.

Solfo. — Sopra la stibina proveniente dall'affioramento di una vena, si osserva solfo terroso od in patine costituite da microscopici cristalli. a facce corrose che ricordano quelli che comunemente si vedono sulla stibina delle miniere toscane. La stibina, fibrosa, ed anche in piccolissimi cristalli non determinabili, è parzialmento ricoperta da *stibiconite* e mista a *quarzo* in cristalli lunghi e fibrosi ed a piccoli cristalli di *pirite* all'alterazione dei quali è dovuta la presenza di poca *limonite.*

Atacamite. — Lo Jervis [1] accenna all'esistenza dell'atacamite presso la spiaggia di Capo Marargiu de Forras, ad ovest di Bosa, dove il minerale si formò per l'azione dei marosi su di un filone cuprifero che ivi affiora. All'Argentiera che, se non erro, sarebbe la seconda località sarda dove l'atacamite si trova, gli esemplari che la contengono, furono per la maggior parte raccolti al livello superiore dei lavori; ciò che fa ritenere esservisi questa specie piuttosto formata per azione di acque clorurate, circolanti nell'interno del giacimento, sui minerali cupriferi. Anche qui, come presso Bosa, l'atacamite è associata alla *linarite*; i campioni constano di una roccia quarzosa molto alterata interamente compenetrata da questi due minerali i quali ne rivestono le cavità, ed il cloruro di rame vi si presenta sotto tre diversi aspetti e cioè: terroso, compatto e cristallizzato, con colore che va dal verde-pomo al verde smeraldo.

I cristalli, molto rari e piccoli non si prestano a misure esatte; potei tuttavia constatare che sono prismatici ed allungati secondo l'asse z e riconoscere con certezza la presenza delle forme: (230) (010) (011) delle quali la prima, che è la più sviluppata, mostra delle sottili strie verticali. La sfaldatura è netta secondo (010), la frattura concoide.

Il piano degli assi parallelo a (100), la bisettrice acuta, negativa, normale al pinacoide (010), l'estinzione parallela, il debole pleocroismo e la dispersione $\varrho < v$, sono i caratteri ottici, normali di questa specie, che potei controllare al microscopio.

Il minerale i di cui cristalli facilmente, a prima vista, si potrebbero scambiare con quelli di brochantite, colora la fiamma del cannello in azzurro e sul carbone dà facilmente un globulo di rame. La soluzione nitrica che per le varietà terrose e compatte ha luogo con leggerissimo svolgimento di anidride carbonica, dovuta ad una parziale alterazione dell'atacamite in malachite, dà col nitrato d'argento e coll'ammoniaca le reazioni del cloro e del rame.

Valentinite. — Questo minerale, già conosciuto in Sardegna nelle miniere di Nieddoris [2], di Su Leonargiu e di Su Suergiu e cristallograficamente

[1] Jervis, op. cit., pag. 134.

[2] D. Lovisato, *Sulla Senarmontite di Nieddoris in Sardegna e sui minerali che l'accompagnano in quella miniera.* Rend. R. Acc. Lincei, serie 5ª, vol. III, 1° sem. 1894, pag. 82-87.

descritto dal Millosevich [1] per quest'ultima località, si rinvenne all'Argentiera in bei cristallini ed in masserelle a struttura fibroso-raggiata, nella salbanda argillosa a riposo del filone e, in sottili dischi friabilissimi, entro alle fenditure degli scisti quarzosi del tetto.

I cristalli di questa sostanza, la di cui natura venne riconosciuta dal Traverso, di rado isolati, formano abitualmente gruppi di due o più individui in accrescimento parallelo che, talvolta, ne sopportano altri irregolarmente disposti; tali gruppi aderiscono alla roccia, che è uno scisto argilloso grigio, con noduli di quarzo, per la zona dei prismi verticali, misurano da 1 a 4 mm. di massimo diametro ed offrono cristalli che si prestano abbastanza bene per le misure goniometriche. Le forme osservate, delle quali nuove per la valentinite quelle segnate coll'asterisco, sono:

$$c\ (001)^*\ b\ (010)\ a\ (100)\ p\ (210)\ n\ (17,7,0)^*$$
$$r\ (011)\ k\ (013)\ t\ (4,6,21)^*$$

questi simboli riferendosi al rapporto parametrico $a:b:c = 0,785:1:1,414$ adottato dal Göldschmidt nell'Index e nelle Winkeltabellen [2].

L'abito dei cristalli è quello rappresentato nella fig. 1, nella quale sono soltanto indicate le forme costantemente presenti. La base (001) fu osservata

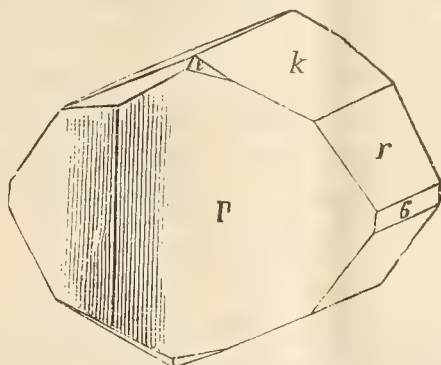



Fig. 1.

in un solo cristallo con un'unica faccia molto sottile ma nitida e splendente; degli altri pinacoidi b (010) ha facce piccole lisce poco lucenti; a (100), invece, piuttosto raro e poco sviluppato, mostra una sottile striatura verticale ma riflette bene. Striature verticali presenta anche il prisma p (210) che è la forma predominante. Il prisma n (17,7,0) osservato in due diversi cristalli con n (17,7,0) ed n''' $(17,\bar{7},0)$ ha facce di medio sviluppo, delle quali tre,

(1) F. Millosevich, *Appunti di mineralogia sarda.* Rend. R. Acc. Lincei, serie 5ª, 1° sem. 1900, fasc. II, pag. 340-42.

(2) V. Göldschmidt, Index der Krystallformen der Mineralien, III, pag. 264, id.; Krystallographische Winkeltabellen, pag. 357, Berlino 1897.

striate parallelamente allo spigolo di combinazione con (100), diedero al goniometro immagini sbiadite e multiple, mentre la quarta, nitidissima, fornì buone misure. Per questa forma calcolai il simbolo partendo dal valore (¹):

$\varphi = 72^\circ\ 10'$ mis.^{to} . . . $72^\circ\ 5'\ 15''$ calc.^{to}

Fra i branchidomi si notano *r* (011) e *k* (013) con facce a superficie curva e poco lucente che riflettono male.

La piramide *t* (4,6,21) è presente in tutti i cristalli, ha facce che si vanno incurvando lungo gli opigoli di combinazione coi brachidomi; alcune di esse, bene sviluppate e lucenti, diedero buone misure, onde potei determinarne il simbolo che fu calcolato in base agli angoli:

$\varphi = 40^\circ\ 30'$ mis.^{to} (media) . . . $40^\circ\ 21'\ 27''$ calc.^{to}
$\varrho = 27^\circ\ 50'$ " (id.) . . . . $27^\circ\ 55'\ 30''$ "

Notevole è lo sviluppo alquanto irregolare delle facce dei cristalli, ciò che li rende distorti, come apparisce nella fig. 2.

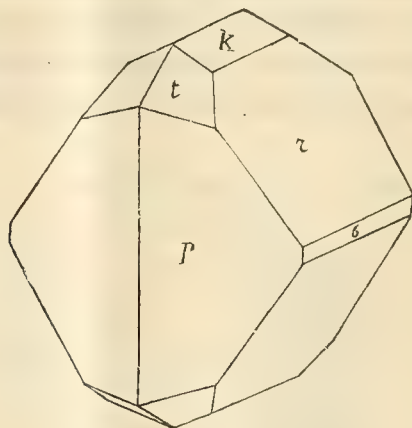



Fig. 2.

I principali valori ottenuti per gli angoli misurati sono:

Spigoli	Limiti delle misure	numero	Medie	Valori calcolati
(100) : (210)	—	1	21°25′	21°25′49″
(210) : (2$\bar{1}$0)	42° 54′ — 43°11′	3	43°2′	42°51′38″
(210) : (17,7,0)	—	1	3°35′	3°31′4″
(17,7,0) : (17,$\bar{7}$,0)	36° — 36°18′	2	36°9′	35°49′30″
(17,7,0) : (100)	—	1	17°50′ (²)	17°54′45″
(4,6,21) : (100)	72°30 — 72°35	2	72°32 ½	72°21′11″
(4,6,21) : (001)	27°40′ — 27°55	4	27°50′	27°55′30″
valore di φ per (4,6,21)	39°57 — 40°22	4	40°30′	40°21′27″

(¹) Avendo adoperato per le misure un teodolitegoniometro di Czaspki, ricordo che le espressioni di φ e di ϱ qui usate si riferiscono agli angoli di posizione delle facce; con φ intendendosi la distanza angolare fra il polo di una faccia ed il 1° meridiano e con ϱ la distanza fra lo stesso polo e quello della sfera di proiezione.

(²) Da questo valore venne ricavato quello di φ per (17.7·0).

La sfaldatura è perfetta secondo *p* (210), meno secondo *b* (010). Il colore è giallo paglierino, la lucentezza viva ed adamantina su tutte le facce in generale, è invece scarsa e grassa sui brachidomi. I caratteri ottici osservabili al microscopio sono quelli normali e cioè: la bisettrice acuta, negativa, è perpendicolare a (100), il piano degli assi ottici parallelo a (001) per i raggi rossi, a (010) per i violetti; l'angolo assiale, piccolissimo, è quasi insensibile per la luce gialla, la dispersione $\varrho > v$ molto forte.

Massicot, *bindheimite*. — In una vena di pochi centimetri presso l'imbocco superiore dei lavori, sopra barite in cristalli indistinti, tabulari secondo (001) rivestiti parzialmente da *smithsonite* in concrezioni, si osserva una miscela di blenda e galena alterate ricoperta da cristallini corrosi di *anglesite* ai quali il *massicot* è intimamente frammisto insieme a limonite ocracea ed a poca *atacamite* terrosa. Mentre in questa vena l'ossido di piombo sembra dovuto all'alterazione della galena, in un altro esemplare raccolto nelle discariche (Pozzo Ponente) deriva invece dalla bournonite. In questo campione è anche presente la barite cristallizzata che qui attraversa uno scisto quarzoso-micaceo, ma fra la vena di barite e lo scisto ne apparisce un'altra più sottile (circa 1 cm.) formata di *massicot*, *bindheimite*, bianco-grigiastra, e poca *malachite*, entro alla quale si osservano noduli e venette di bournonite. Il passaggio dalla bournonite alla bindheimite, e da questa al massicot, è in vari punti reso evidente, oltre che dal cambiamento di struttura e di colore, dal fatto che frammenti prelevati verso la periferia non danno le reazioni dell'antimonio sensibili invece, oltre che al centro, nelle zone intermedie. Il *massicot* abbastanza compatto in questo campione, è invece terroso negli altri; il suo colore va dal giallo pallido al giallo intenso quasi arancio, non contiene tracce di cadmio.

Cerussite. — Ho già accennato alla presenza, fra i carbonati, della siderite, smithsonite e malachite dei quali minerali soltanto i due primi sono relativamente frequenti; la siderite come ganga accompagna qualche volta la bournonite, la smithsonite, più rara, si osserva in incrostazioni su barite e quarzo, presso l'affioramento e nei materiali delle antichissime ripiene.

La *cerussite* è molto rara all'Argentiera dove in piccoli cristalli si associa alla linarite; ne ho osservata inoltre su di un esemplare di galena a larghe facce trovato nelle discariche di lavori a giorno, praticati all'affioramento. Tali cristalli, semplici od in gruppi trigemini, sono tabulari secondo (010) e presentano le forme (010), (110), (021), delle quali (010) è striata parallelamente allo spigolo di combinazione con (021); sono molto piccoli, incolori oppure bianchi o nerastri, con facce imperfette, corrose e poco lucenti.

Anglesite, *leadhillite*, *caledonite*, *linarite*. — Questi solfati, ad eccezione dell'*anglesite*, già segnalata dallo Jervis, sono nuovi per l'Argentiera.

L'*anglesite* si trova, come già dissi, in cristallini in gran parte corrosi e piccolissimi, associati all'ossido giallo di piombo; misurano al mas-

simo 2 mm. secondo il loro maggiore diametro, sono prismatici secondo (110) e mostrano le sole facce (001), (110), (102) delle quali (001), predominante, presenta profonde strie parallele allo spigolo di combinazione con (102).

La *leadhillite*, già rinvenuta a Malacalzetta e S. Giovanni ed anche, secondo lo Jervis [1], a Marganai, studiata per le due prime località dall'Artini [2], è rarissima all'Argentiera dove non ne venne raccolto che un solo piccolo esemplare, nelle discariche di antichi lavori all'aperto. Il campione consta di roccia quarzosa nella quale si osserva un arnioncino di un minerale manganesifero compatto od in piccoli globuli, che potei identificare come *psilomelano*, sul quale si vede una drusa tappezzata da un intreccio di cristallini di *linarite* insieme a *caledonite* in concrezioni ed alla *leadhillite*. I cristalli di questo minerale, incolori, in piccole lamelle del massimo diametro di 3 mm., estese secondo (001) e con contorno esagonale, non lasciano scorgere che quest'unica faccia, poichè, anche quando non avvolti dagli altri minerali, lateralmente non presentano alcuna terminazione distinta. La sfaldatura è perfetta secondo (001) e la lucentezza, di madreperla per questa faccia, è invece grassa nelle altre parti dei cristalli.

Queste lamelle danno al microscopio nitidissime immagini d'interferenza. Potei così constatare che la bisettrice acuta, negativa, esce da (001) formando colla normale a questa faccia un angolo sensibile; la dispersione degli assi è piuttosto forte e $\varrho < v$; l'angolo che essi formano diminuisce col crescere della temperatura.

Al cannello fonde facilmente rigonfiando, svolge acqua nel tubo chiuso, sul carbone dà le reazioni del piombo ed è solubile parzialmente nell'acido nitrico lasciando un residuo di solfato di piombo.

La *caledonite*, nota in Sardegna per la miniera di Malacalzetta, dove il Lovisato la scoprì in cristalli che furono descritti dal v. Rath [3] e, secondo il Brugnatelli [4], forse anche presente a S. Giovanni colla linarite, non si trovò sino ad ora all'Argentiera che nel solo esemplare sopra descritto.

Il minerale di un bel colore verde-azzurro, con polvere bianco-verdastra, durezza $= 3$, vi si osserva in concrezioni con forma mammellare ed anche in masserelle confusamente cristallizzate con lucentezza resinosa e frattura concoide, alle quali si associano lamelle di leadhillite e cristallini di linarite; scaldato nel tubo chiuso decrepita, annerisce e svolge acqua, fonde facilmente

(1) Jervis, op. cit., pag. 27.

(2) Artini E., *Sulla leadhillite di Sardegna.* Giornale di Mineralogia e Petrografia del Sansoni, vol. I. Pavia, 1890; id., *Ancora sulla leadhillite di Sardegna.* Rend. del R. Ist. Lomb., ser. II, vol. XXXII, fasc. V, pp. 1048-1050. Milano, 1899.

(3) Lovisato D., *Contributo alla mineralogia sarda.* Rendiconti R. Accad. Lincei, vol. II, 1° sem. 1886.

(4) Brugnatelli L., *Sulla linarite della miniera di S. Giovanni (Sardegna).* Rivista di Mineralogia e Cristallografia italiana. vol. XVII, Padova, 1897, pag. 56.

al cannello in una scoria bruna, riscaldato sul carbone da globuli di rame e di piombo; dalla soluzione nitrica che avviene con leggera effervescenza si separa del solfato di piombo.

Della *linarite* ho già descritto gli esemplari nei quali si osserva; aggiungo che recentemente l'ing. Garzena ne raccolse altri campioni in posto, in una ricerca « a Mare » dove la linarite è a contatto di una vena di blenda e galena con bournonite.

La presenza in vari esemplari della cerussite sui di cui cristalli spesso ne stanno impiantati altri di linarite, non è priva d'interesse poichè viene in appoggio della ipotesi del Roth [1] secondo la quale la linarite si formerebbe per azione del solfato di rame sulla cerussite. Avverto che anche nell'esemplare in cui, come a Malacalzetta, la linarite è associata, invece, alla leadhillite, la sua formazione è evidentemente dovuta all'azione del solfato di rame sul carbonato di piombo contenuto in questo minerale, poichè in qualche punto la leadhillite, corrosa, vi è ricoperta in parte dalla linarite ed, in parte, da caledonite.

I cristalli di linarite, che quantunque meno ricchi di forme, sono simili a quelli descritti dal Brugnatelli per S. Giovanni, e cioè allungati secondo l'asse y e tabulari parallelamente a $(\bar{1}01)$, raggiungono talora 4 mm. nel massimo diametro. Le forme osservate sono:

$$(001)\ (100)\ (\bar{1}01)\ (\bar{2}01)\ (\bar{3}02)\ (110)$$

delle quali $(\bar{1}01)$ è bene sviluppata mentre le altre sono piuttosto sottili. Nel seguente elenco, a lato delle misure ottenute su di un nitido cristallino, sono riportati i valori teorici calcolati in base alle costanti date dal Koksharow per la linarite e cioè:

$$a:b:c = 1{,}71613:1:0{,}82972$$
$$\beta = 77^\circ\ 21'\ 40''$$

Spigoli	misurati	calcolati
	° ′	° ′ ″
$(100):(001)$	77 31	77 22 40
$(001):(\bar{1}01)$	27 44	27 49
$(001):(\bar{2}01)$	49 49	50 6 20
$(\bar{1}00):(\bar{2}01)$	52 40	52 31
$(\bar{1}01):(\bar{2}01)$	22 04	22 18
$(10\bar{1}):(30\bar{2})$	11 50	12 15
$(110):(100)$	59 16	59 9

[1] Justus Roth, *Allgemeine und chemische Geologie*. Vol. I, Bildung und Umbildung der Mineralien. Berlino, 1879, pag. 189.

Coll'osservazione microscopica a luce polarizzata, riconobbi che: il piano degli assi ottici è normale a quello di simmetria, la bisettrice acuta, pressochè normale a $(\bar{1}01)$, il segno della doppia rifrazione negativo, grande la dispersione degli assi ottici con $\varrho < v$, debolissimo, appena sensibile il pleocroismo; caratteri tutti che coincidono con quelli osservati per la prima volta dal prof. Brugnatelli nella linarite di S. Giovanni.

Per terminare questo elenco delle specie osservate debbo dare ancora un ragguaglio sopra un interessante e bel minerale del quale mi riservo completare la descrizione se, come spero, potrò avere materiale più abbondante e più adatto.

Si tratta di una sostanza mammellare a struttura fibrosa di colore celeste chiaro, anche nella polvere, che riveste le cavità di un campione costituito prevalentemente da quarzo con limonite, tracce di bournonite, atacamite compatta e cristallini piccolissimi di linarite. Tale sostanza, che ha durezza = 2,5, riscaldata nel tubo chiuso svolge vapor d'acqua ed assume una tinta verdolina che non cambia col raffreddarsi del minerale; fusibile al cannello in una scoria bruna rossastra, colora la fiamma in verde, dà col sale di fosforo e col borace le perle caratteristiche del rame e trattata sul carbone con soda, dà un globulo di questo metallo mentre dalla massa fusa si ottengono le reazioni dello zolfo. Il minerale insolubile nell'acqua, lo è invece nell'acido nitrico e nel cloridrico e la soluzione, completa, ha luogo senza effervescenza; in questa, mediante un'analisi qualitativa regolare, riconobbi, oltre alla presenza del rame e dell'acido solforico, quella dell'allumina e del ferro; la prima in quantità considerevole, il secondo, invece in debolissime tracce.

Questa sostanza per la qualità dei componenti parrebbe dunque coincidere colla *cianotrichite* (o lettsomite) che, come è noto, è un solfato idrato di rame ed alluminio; se non che, mentre per ciò decidere occorrerebbe un'analisi quantitativa, il minerale, che in sezioni sottili è incoloro e trasparente, fra i nicol incrociati si manifesta isotropo, carattere, questo, che l'allontana dalla cianotrichite, otticamente attiva ed ortorombica [1].

[1] I minerali qui descritti, insieme ai cristallini misurati ed alle sezioni sottili che servirono alle osservazioni ottiche, fanno parte della collezione del Museo Civico di Genova.

Mineralogia. — *Vanadinite, Descloizite, Mimetite e Stolzite della miniera cuprifera di Bena (d)e Padru presso Ozieri (Sassari)* (1). Nota di DOMENICO LOVISATO, presentata dal Socio G. STRÜVER.

Alla solerzia del signor Pietro Pintus ed alla gentilezza del signor Ignazio Zappareddu Salis devo, se oggi sono al caso di dare non solo l'analisi della *Vanadinite*, della quale ho fornito cenni descrittivi nell'altra mia Nota (2), ma anche la determinazione dell'altra sostanza, che dissi accompagnare la *Vanadinite* e di far note rare specie minerali, che per la prima volta si presentano nell'isola bella e che ben giustificano l'appellativo di terra delle sorprese, da me dato a questo classico suolo.

Mi sia pertanto qui permesso di manifestare la mia più viva riconoscenza ai signori Zappareddu e Pintus pel prezioso materiale, che m'hanno fornito di quella assai interessante miniera.

L'analisi della *Vanadinite*, fatta sempre dal mio assistente, il dottore Carlo Rimatori, sopra circa mezzo grammo di sostanza purissima, della quale in precedenza fu calcolato il peso specifico, che alla temperatura di 22,2° risultò di 6,78, avrebbe dato:

V_2O_5	19,55
P_2O_5	traccie
PbO	77,97
Cl	0,95
	98,47

risultato, che non s'allontana gran fatto dalle analisi, che si conoscono per questa rara sostanza.

Le prove per l'arsenico riuscirono negative per la *Vanadinite* del giacimento descritto, mentre se ne constatò la presenza nei cristalli di un secondo ritrovamento, sempre nella stessa miniera, assai più interessanti dei primi, specialmente per la bellezza dei cristallini, per le loro forme composte, come vedremo più avanti.

Della sostanza finamente cristallina di color giallo-cedro, tendente al verdiccio, che spalma la granulite, rivestendola talvolta anche con velamento

(1) Presentata nella seduta del 19 giugno 1904.

(2) *Il Crisocolla e la Vanadinite nella miniera cuprifera di Bena (d)e Padru presso Ozieri*. Rend. R. Acc. dei Lincei, vol. XII, 2° sem., serie 5ª, fasc. 2°, 1903.

bruno-rossastro cristallino, che in qualche punto si mostra come polveroso, e sopra cui noi vediamo distesi od impiantati i cristallini di *Vanadinite*, pure ho potuto raccogliere una certa quantità, non molta certamente, ma quanta potesse bastare per un'analisi quantitativa oltre a vari frustoli e frammenti, che m'hanno servito per fare dei saggi qualitativi. Tutte le prove m'hanno dato le reazioni caratteristiche del vanadio e del piombo, ma non tutte quelle del rame; del cloro si trovarono solo traccie, ma assolutamente negative riuscirono le prove per l'arsenico, mentre un po' d'acqua trovai sempre presente.

Venendo ora alle prove speciali, dirò che la nostra sostanza fonde alla semplice fiamma d'una candela in uno smalto oscuro, quasi nero: anche sul carbone fonde facilmente, vedendosi delle sferulette di piombo metallico, però come inviluppate da una crosta come una specie di scoria. L'aureola gialla dell'ossido di piombo si vede sempre chiara, ma assai difficilmente una debole aureola bianca dello zinco. Col sale di fosforo abbiamo la reazione caratteristica della perla d'un bel verde-smeraldo o verde-cromo alla fiamma riducente, mentre solo a caldo mostrasi giallognola alla fiamma ossidante, divenendo questa perla verde-chiaro a freddo; aggiungendo un po' di nitro, vedesi questa perla meglio colorata in giallo, sempre però a caldo, divenendo verdognola a freddo. Nell'acido nitrico arrossano le particelle cristalline, che sieno gialle o giallo-verdiccie; anzi bastano i vapori di quest'acido e dell'acido cloridrico per arrossare stabilmente le particelle. Nell'acido cloridrico passano in soluzione, che dapprima è gialla, poi giallo-verdiccia, quindi verde per farsi poi celeste per diluizione.

Eseguita l'analisi quantitativa dal dott. Rimatori sopra la quantità, certamente non grande di gr. 0,1528, risultante dal miscuglio della spalmatura color giallo-cedro, del velamento cristallino rosso-oscuro e delle lamelline minutamente cristalline, sopra ricordate, si ebbe questo risultato:

V_2O_5	26,04
P_2O_5	traccie
PbO	52,08
CuO	10,60
Fe_2O_3 — Mn_2O_3 — ZnO	11,91
Cl	traccie
	100,63

Il risultato di quest'analisi assieme ai caratteri fisici manifestati fanno pensare subito ad un vanadato di piombo con rame del gruppo della *Descloizite cuprifera*, sebbene per qualche prova non abbia ottenuto il rame, del quale l'analisi mostrò il nostro miscuglio ricchissimo.

Ma l'enorme quantità di anidride vanadica, che non si trova in nessuna delle analisi finora conosciute, la pochezza del piombo e dello zinco, la

ricchezza in rame, la pochissima durezza, che nelle croste giallo-cedro-verdiccie è inferiore a 3, scalfendosi la sostanza molto facilmente coll' unghia, e l' enorme peso specifico, che a 12° C. sarebbe risultato uguale a 6,40, superiore quindi di quasi 0,2 al massimo peso specifico finora trovato per la *Descloizite*, m' hanno indotto nel sospetto, che nella piccola quantità esperimentata vi potesse essere la mescolanza di 2 od anche più vanadati, od almeno che una certa quantità di uno o più vanadati differenti da quello della tipica *Descloizite* esista magari allo stato di impregnazione nello stesso minerale o nella roccia, che lo comprende, ciò che forse s' avrebbe potuto scoprire con altro materiale, che pur troppo mancava.

Fortunatamente nel turno del tempo del mio primo esame s' erano ripresi i lavori nella miniera di Bena (d)e Padru con una nuova galleria, che quasi perpendicolarmente alla prima, la quale andava approssimativamente da nord a sud, seguendo il filone delle lenti coi minerali di rame, andasse ad incontrare il pozzo, già accennato e giustificato nella mia prima Nota. Per m. 7,50 di questa traversa, procedente presso a poco da ovest ad est, continuò sempre il filone del rame, che a quel punto si fece sterile fino ai m. 10, dove sopra un altro tipo di granulite compatta, ricca in quarzo, e dividentesi a pezzi irregolari, colle superficie coperte da sostanza steatitosa, si trovò nuovamente la *Vanadinite* col solito accompagnamento delle crostine della sostanza sopra descritta. Mentre i cristalli della nuova *Vanadinite* sono generalmente giallo-canario, dalla lucentezza resinosa vivissima, più corti degli altri, che abbiamo veduto generalmente policromi, talvolta anche minutissimi ed intrecciantisi così fra loro da formare delle croste curiose, che allora appariscono d' un giallo-canario ancor più chiaro, abbiamo che presentano delle belle forme composte, nelle quali osserviamo le combinazioni dei due prismi, varie piramidi, terminanti sempre colla base }0001{ ed abbiano dato tenue reazione dell' arsenico, che i cristalli della prima *Vanadinite* m' hanno negato, abbiamo meno frequente la sostanza finamente cristallina giallo-cedro-verdiccia, più abbondante invece l' altra, che si presenta rosso-mattone chiaro, quando è finamente cristallina, e rosso-giacinto, tendente al melato, dove i cristallini e le lamelline cristalline si presentano un po' più grossetti, sempre però minutissimi: in qualche esemplarino i minutissimi cristallini appariscono d' un rosso-giacinto oscuro all' interno e gialli-bruni all' esterno.

Le reazioni con piccole particelle di questi nuovi velamenti, di queste incrostazioni, liberati prima da qualunque cristallino di *Vanadinite* corrispondendo pur troppo perfettamente a quelle ottenute con quelle del primo ritrovamento, mi fecero sempre più persuaso di aver a fare colla mescolanza di due o più vanadati isomorfi, variabili fra loro non soltanto con differenze sensibili nel colorito, nell' aspetto, ecc., ma anche negli elementi di loro composizione. Ma alla risoluzione di questa matassa si potrà arrivare, quando la miniera di Bena (d)e Padru avrà offerto una discreta quantità di quella

sostanza, o meglio avrà dato qualche campione con grossi cristalli leggibili.

Però, non contento del risultato ottenuto, ho messo assieme i campioncini migliori e li ho mandati al bravo collega, prof. Ettore Artini, perchè vedesse, se si potesse leggere qualcuno di quei microscopici cristallini, se si potesse forse misurare qualche angolo, in modo che il verdetto cristallografico-ottico venisse a confermare la mia diagnosi.

E sono ben lieto di quell'invio, perchè, contro le stesse sue prime previsioni, è riuscito il valente professore ad isolare qualche cristallino, a farne la figura, a misurare degli angoli piani al microscopio e qualche diedro al goniometro, così da permettere una sufficiente identificazione della *Descloizite cuprifera.* E senza perdermi in vane parole, non senza manifestare al caro prof. Artini la mia maggiore gratitudine, ripeto qui integralmente la pagina, che al riguardo m'ha inviato insieme alla figura, che rappresenta uno di quei microscopici cristallini:

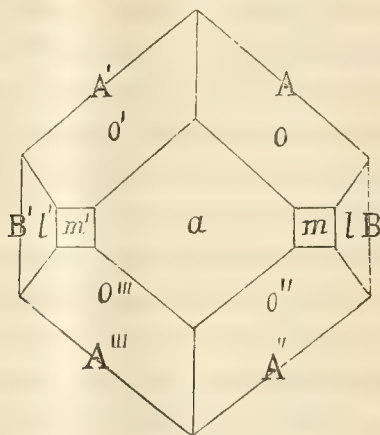



Fig. 1.

« I cristallini hanno la forma della fig. 1; facendoli riposare sul porta « oggetti con una delle facce *a*, secondo cui sono costantemente appiattiti, « se ne possono misurare abbastanza bene gli angoli piani del contorno, e « si constata che la simmetria è perfettamente trimetrica; l'angolo piano A. A′ « è quindi uguale all'angolo A″. A‴, ed eguali fra loro sono pure i quattro « angoli piani tra uno spigolo B e uno adiacente A. La misura dell'angolo « A. A′ mi diede risultati oscillanti fra 101°30′ e 102°, con discreta rispon- « denza al valore del diedro (011) . (0$\bar{1}$1) nella Descloizite, ch'è secondo « v. Rath, di 77°38′ (102°22′ ang. piano [011] . [0$\bar{1}$1]). Con qualche fatica « su due dei migliori cristallini, sostenendoli mediante un sottil ago anne- « rito, la cui punta era stata immersa nel balsamo del Canadà, riuscii a « misurare al goniometro tre spigoli A, fra *o* e la sottostante o^{IV}, ottenendo

« rispettivamente i valori singoli: 88°43′; 88°47′; 88°26′. Il valore del « diedro (111) . ($\bar{1}$11) è, nella Descloizite, di 89°6′, secondo v. Rath.

« Cristallograficamente dunque il minerale in questione è perfettamente « analogo alla Descloizite, anzi puossi identificare con una varietà di questa, « quando si considerino i risultati dell'analisi. I simboli delle forme sareb- « bero allora: $a = \{100\}$; $o = \{111\}$; $m = \{110\}$; $l =$ forse $\{130\}$?

« L'estinzione sulla faccia a è parallela e normale agli spigoli B; la « direzione di questi è direzione di massima elasticità ottica; pare che una « bisettrice (l'ottusa?) esca normalmente dalla stessa faccia a. Anche otti- « camente i cristallini sono dunque da riferirsi al sistema trimetrico; la « loro orientazione ottica pare concordi bene con quella della Descloizite.

« L'abito dei cristalli è assai uniforme, e certamente in tutti gli esem- « plari esaminati, dovunque essi si presentino morfologicamente determinabili: « anche le crostine sono formate da minutissimi cristallini dello stesso tipo.

« Assai vario è invece il colore, che va, nei piccoli cristallini visti per « trasparenza, al microscopio, dal giallo-verdiccio al giallo-bruno o anche al « bruno-rossastro. Talvolta uno stesso cristallo ha un nucleo giallo-verdiccio « all'interno, circondato da una zona esterna di accrescimento bruniccia; « in tal caso si può constatare che la birifrazione della zona esterna è « *relativamente* meno intensa di quella della parte interna. Nell'ultimo « esemplare ricevuto i cristallini, della solita forma, sono trasparenti in « bruno-rossastro nella zona esterna, e opachi (per inclusioni, secondo che « pare) nel nucleo interno.

« Si tratta, a mio parere, di vari termini d'una serie isomorfa, con dif- « ferenze notevoli nell'aspetto macroscopico esteriore degli esemplari (cri- « stallini isolati, croste XX$^{\text{line}}$, patine sottili) e nel colore, ma con notevole « costanza dei caratteri cristallografici.

« Che qualche piccola quantità di un altro vanadato esista pure negli « esemplari in questione, in forma di sottili veli, o di impregnazione della « matrice, o come inclusione, influendo sui risultati dell'analisi coll'innalzare « il contenuto in anidride vanadica, è cosa che non posso certamente esclu- « dere: ma nessuna prova di ciò risulta dall'esame del materiale studiato; « morfologicamente, tutto ciò che si può riconoscere e determinare par proprio « appartenere ad un unico tipo.

« Che si tratti d'una varietà — o di parecchie varietà in miscela iso- « morfa — di Descloizite, credo che i suoi risultati e i pochi miei affermino « concordemente in modo abbastanza preciso; di più sarà difficile poter dire, « almeno da parte mia, se non si trovano cristalli più grossi e meglio svi- « luppati, che permettano uno studio più completo e particolareggiato: ciò « che auguro di cuore ».

Ed unendomi con tutto il cuore agli augurî del prof. Artini e conti- nuando ad inoltrarmi nella traversa, dirò che dai 10 ai 13 m. alle granuliti

prima accennate subentrano roccie quarzose decomposte, con quarzo talvolta cariato e che portano a credere ad un vero banco di quarzo, tutto sfasciato, sul quale però nulla potrei dire di più, non avendo visitata la nuova galleria, ma semplicemente avendo visto i pochi campioni, che il gentilissimo signor Zappareddu m'ha inviato a Cagliari.

Questi quarzi alla loro superficie ed in quasi tutte le linee di frattura sono coperti da minutissimi aghi incolori o bianchi, che assai raramente lasciano vedere il prisma esagono: talvolta i minutissimi aghi incrociati formano dei reticolati, delle crostine, che facilmente si levano dal quarzo, sul quale qua e là troviamo anche dei grumetti polverosi della stessa sostanza o delle patine.

Qualche campione m'ha offerto la stessa sostanza in cristallini schiacciati giallo-pallido, raramente isolati, per lo più riuniti a forma di stelle; ciò si vede generalmente sopra le granuliti colle superficie di frattura coperte da sostanza steatitosa.

Confesso che alla bella prima presi questi cristallini schiacciati, isolati, per vanadinite, ma la prova coll'acido nitrico e cloridrico mi fece escludere subito questa specie, trattandosi invece di *Mimetite*, come tutti i caratteri fisici e chimici mi confermano.

Di sfaldatura non ardisco parlare pegli aghetti, che sono assai fragili. La durezza è inferiore a quella data generalmente in 3,5 per questa sostanza. Il peso specifico, forse perchè calcolato su materiale non purissimo, diede solo 6,51, mentre si sa che il normale va da 7,0 a 7,25, conoscendosi però quello di 6,636 per la Mimetite della miniera del Diablo (Durango nel Messico) (1). Ha lucentezza vitrea negli aghetti incolori e bianchicci ed un po' resinosa nei leggermente colorati in giallo: la polvere è bianca: è trasparente o quasi opaco nei cristalli bianchi.

Nel tubo chiuso decrepita e da un leggerissimo sublimato bianco: nella pinzetta di platino e nel tubo chiuso fonde alla semplice fiamma: sul carbone alla fiamma ossidante specialmente si sente l'odore d'aglio dell'arsenico e colla soda si riduce facilmente a piombo metallico, mostrando prima l'aureola bianca di anidride arseniosa e poi quella gialla dell'ossido di piombo: la perla col sale di fosforo, saturata d'ossido di rame, colora la fiamma in bleu-violaceo. Si scioglie nell'acido nitrico diluito, più a caldo che a freddo: questa soluzione con qualche goccia di nitrato d'argento da un precipitato bianco fioccoso di cloruro d'argento. Mescolato con polvere di carbone dà nel tubo chiuso, oltre un leggero sublimato bianco d'anidride arseniosa evidente lo specchio d'arsenico.

(1) Dana, *The System of Mineralogy*, 1893, pag. 772.

Sopra una quantità di gr. 0,2624 della specie incolora e bianchiccia ho fatto procedere il dott. Rimatori all' analisi quantitativa, che diede:

$PbCl_2$	9,55
PbO	67,29
As_2O_5 } P_2O_5 }	23,16
	100,00

che bene conferma la diagnosi fatta anteriormente.

Se avessi avuto materiale sufficiente, avrei fatto procedere anche alla analisi della parte gialla, per vedere, se alle volte si ravvicinasse alla varietà *Edifane*, che contiene il 14 % di fosfato di calce a Langbaushytta in Isvezia.

La *Mimetite*, questo cloro arseniato di piombo, abbastanza raro in natura, è ricordata per la Sardegna dal Jervis [1] per le miniere di Malfidano, per quel che sembra della località Planeddu, in minuti cristalli nella blenda. Per avere qualche cenno di dettaglio scrissi all' attuale Direttore delle miniere di Buggerru, signor ing. Georgiadés, il quale con gentile premura mi rispose in questi termini: « Il m'a été impossible de trouver des renseignements sur la découverte de la Mimétite dans les Mines de la Sté Malfidano. Les employés les plus anciens ne se rappellent pas avoir trouvé cette espèce si rare ».

Colla data dell' 11 aprile mi diressi allora al venerando Jervis a Torino, pregandolo a darmi qualche accenno su quella *Mimetite*, trascrivendogli la risposta, che aveva avuta dal gentilissimo Direttore della Società Anonima delle miniere di Malfidano, pregandolo nello stesso tempo di dirmi una parola su alcune altre specie minerali, come il *Bismuto nativo* di Gonnosfanadiga, l'*Idrocrasia* di Pula, la *Chiastolite* di Sardara, l'*Ilvaite* di Villanova Strisaile, specie minerali, che io non ho saputo trovare per quelle località. Ma fino ad oggi non ho avuto alcuna risposta [2] e non volendo ritardare ulteriormente la mia

[1] I tesori sotterranei dell'Italia. Parte terza. Regione delle isole, Sardegna e Sicilia. Torino, 1881, pag. 95.

[2] Colla data dell'11 giugno il venerando prof. Jervis rispondeva alla mia con una lettera, che gli fa altamente onore. Mi parla a lungo della *Mimetite*, che prima si disse trovata ad Iglesias, poi a Nebida, indi vagamente in altra miniera a quella vicina, non ricordandosi dopo tanti anni chi gli abbia detto esistere a Malfidano quella specie minerale, ch'egli dichiara però di non aver mai veduto, come non ha veduto mai in due escursioni, che fece a Sardara la *Chiastolite*, aggiungendomi che per l'*Ilvaite* oltre ad altri ebbe informazioni dai defunti Giordano e Zoppi, manifestandomi la possibilità di traccie d'*Idocrasia* a Pula, ed aggiungendo pel *Bismuto nativo* che Gonnosfanadiga non è l'unico in quella regione, dove si afferma la sua esistenza.

Ad immenso onore del bravo e venerando professore trascrivo gli ultimi periodi di quella sua lettera: « Spiacemi immensamente aver inserito le informazioni di altri su

Nota, dirò che, pur ammettendo l' esistenza di quei rari cristalli di *Mimetite* per le miniere di Malfidano, citati dal Jervis, il ritrovamento di questa specie minerale rara nella miniera di Bena (d)e Padru di Ozieri è della massima importanza per la mineralogia sarda, comparendo essa con delle centinaia di aghetti anche sopra un piccolo campione. Non mi consta poi che la *Mimetite*, come neppure la *Descloizite* sieno state trovate finora in tutta Italia, rare essendo tutte e due le specie anche per l' Europa e per le altri parti della terra ([1]).

E prima di finire un' altra e maggiore sorpresa. Sopra un campione irregolare di quarzo tempestato di *Mimetite* ho trovato altra rarità mineralogica, nuova per l' isola bella e per tutta Italia e che per quanto mi consta fu trovata in Europa solo a Zinnwald in Boemia, la *Stolzite*, il rarissimo tungstato di piombo, cristallizzato: la composizione chimica e la maggior parte dei caratteri fisici accertano la specie, solo l' abito cristallino è diverso dal normale. Dall' unico campione, che contiene questa bellissima specie minerale, si sono staccati alcuni frammenti di cristalli schiacciati, che m' hanno servito per la determinazione dell' anidride tungstica e del piombo. È da augurarsi almeno per la scienza che altri campioni si rinvengano, anche per procedere alla sua analisi quantitativa.

Ma assai poco mi è lecito sperare per ora da questa interessantissima fra le miniere sarde, ove la discordia, flagello perenne di questa classica ma povera terra, ha determinato ancora una volta un' altra sospensione dei lavori.

---

questi pochi minerali con troppa buona fede: è stato mio principio esaminare da me stesso tutte le specie, ma qualche volta ho accettato le informazioni datemi da altri.

« Intanto ho preso nota dell'autorevole parola sua ed ho cancellato dalla mia opera la *Mimetite*, la *Chiastolite*, l'*Ilvaite* — e La ringrazio di cuore, chè meglio vale attenersi alla verità, anche a costo di dichiarare di essersi sbagliati, che di persistere nell'errore ».

Onore al grande uomo! Onore al carattere!

([1]) Posteriormente rimpetto alla galleria, perpendicolare alla prima, che ci ha dato la ripetizione della *Vanadinite* e della *Descloizite* colla scoperta della *Mimetite*, ne fu iniziata un'altra, che venne scavata per 5 metri: sulla sinistra di questa il Pintus avendo fatto praticare a m. 4.50 uno scavo di m. 1 di larghezza, per m. 1 di sfondo in piena formazione schistosa trovò nuovamente il quarzo decomposto, coperto da efflorescenze ed anche con cristalli aghiformi della *Mimetite*, meno abbondanti però che dall'altra parte.

Fisiologia. — *Sull'autodigestione della pepsina* (1). Nota del dott. AMEDEO HERLITZKA, presentata dal Socio A. MOSSO.

Le numerose ricerche che da varî autori vennero eseguite per stabilire la natura chimica della pepsina hanno dimostrato che questo fermento è indubbiamente una sostanza azotata, contenente zolfo e cloro nella molecola. Secondo Nencki e Sieber (2) la pepsina sarebbe costituita da una « molecola gigante » in cui entrerebbero a far parte un nucleoproteide, albumosi, acido cloridrico e lecitina. Pekelharing però, che prima (3) aveva pure esso ottenuto un nucleoproteide che considerò come pepsina, in un lavoro successivo (4) preparò una pepsina che non conteneva fosforo. L'analisi elementare dei suoi prodotti diede in media le cifre seguenti:

$$C = 52\,\%; \; H = 7{,}07\,\%; \; N = 14{,}44\,\%; \; S = 1{,}63\,\%; \; Cl = 0{,}49\,\%.$$

La pepsina ottenuta col metodo di Brücke dà alcune ma non tutte le reazioni delle sostanze proteiche, così dà la reazione xantoproteica, precipita con l'acetato basico di piombo e con quello neutro, ma non precipita con la massima parte dei reagenti degli alcaloidi.

Risulta da tutto questo che rimane dubbio se la pepsina sia una sostanza molto affine alle sostanze proteiche o se non debba piuttosto esser considerata come una sostanza proteica vera e propria.

È noto d'altra parte per le ricerche di Langley (5) e per quelle di Mees (6) che la pepsina viene distrutta per opera della tripsina, cioè dei fermenti proteolitici. Perciò sembra ovvio ritenere che la pepsina stessa sia realmente una sostanza proteica.

Mi è perciò sembrato legittimo il dubbio che — se in realtà la pepsina è una sostanza proteica — essa debba digerire in parte sè stessa. Per accertarmi dell'esattezza di questa ipotesi ho intraprese le ricerche che qui brevemente comunico.

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Fisiologia di Torino.

(2) M. Nencki e N. Sieber, *Beiträge zur Kenntniss des Magensaftes und der chemischen Zusammensetzung der Enzyme.* Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. 32, S. 291.

(3) C. A. Pekelharing, *Ueber eine neue Bereitungsweise des Pepsins.* Ibid. Id. 22. S. 233.

(4) Lo stesso, *Mittheilungen über Pepsin.* Ibid. Bd. 35. S. 8.

(5) J. M. Langley. *On the destruction of ferments in the alimentary canal.* Journal of Physiology, vol. III, pag. 246.

(6) L. Mees, *Oved entscheidingen omsetting van degesters fermenter.* Groningen, 1885 (citata in un riassunto).

Mi sono servito a questo scopo della « Pepsina pura in pagliette » di Merck. Questa dà in acqua distillata una soluzione opalescente, torbida, viscosa di reazione neutra; riduce, ma poco intensamente, l'ossido idrato di rame. Dà la *reazione del biureto* violetta *non evidente* la soluzione diventa più trasparente per l'aggiunta di idrato sodico e ridiventa torbida con sottile precipitato per l'aggiunta di una soluzione diluita di acido acetico. Anche la soluzione originale in acqua distillata diventa più torbida e si nota un sottile precipitato per l'aggiunta di acido acetico diluito. Con l'acido nitrico dà la reazione xantoproteica.

Non si ha coagulazione al calore in soluzione acida.

Ho voluto innanzi tutto vedere se lasciando la pepsina a sè nel termostato a 40° in presenza di una soluzione di acido cloridrico dall'1 al 5 ‰ si aveva la formazione di peptoni.

Ecco uno di questi esperimenti:

Soluzioni di pepsina in acido cloridrico al 0.5 ‰.

La soluzione originale non dà la reazione del biureto distinta; da principio non la dà affatto; dopo molto tempo si vede una colorazione giallo-violetta che aumenta col tempo.

Il giorno 29 febbraio 1904 a ore 11 si mette la pepsina nel termostato ancora freddo e si comincia il riscaldamento:

A ore 14. La temperatura del termostato è 34°.

A ore 16. Si preleva un campione; la reazione rosea del biureto leggerissima si ottiene subito.

A ore 16,37. Si preleva un altro campione che si lascia raffreddare: reazione rosea del biureto, abbastanza intensa, si ha immediatamente.

A ore 17,20. Si preleva un terzo campione: si ha immediatamente la reazione rosea del biureto evidentissima e intensa.

A ore 11,45 del giorno seguente. Reazione intensa immediata rosea; l'esperienza si interrompe.

In questo come in tutti gli altri esperimenti analoghi, partendo da un preparato che dava la reazione del biureto molto incerta, si ottiene dopo una permanenza nel termostato di qualche ora una reazione del biureto rosea evidentissima. Ciò dimostra che nella soluzione di pepsina si sono formati peptoni.

Senonchè sarebbe affrettato concludere da ciò che i peptoni provengono dall'autodigestione della pepsina, perchè con la pepsina stessa potrebbero essere commiste altre sostanze proteiche, per quanto ciò sia reso poco probabile dalle reazioni presentate dalla pepsina. In ogni modo ho voluto eliminare questo dubbio purificando la pepsina in due modi diversi:

1) La pepsina è lasciata per 48 ore nel termostato in soluzione cloridrica; si tratta la soluzione con acido fosforico e si neutralizza con acqua di calce, si filtra, il precipitato si scioglie in acido cloridrico e si dializza.

Il liquido così trattato *non dà reazione del biureto.*

Cito qui dal giornale un'esperienza fatta con questo liquido.

10 marzo 1904, ore 19 1/2: la soluzione di pepsina ottenuta col metodo di Brücke — contenente il 2 °/₀₀ di acido cloridrico — si mette nel termostato;

11 marzo, ore 10, dà la reazione del biureto tra violetto e roseo, evidente per quanto debole.

12 marzo, ore 12, dà la reazione del biureto roseo. Si interrompe l'esperimento.

2) La pepsina dopo 48 ore di permanenza nel termostato in soluzione cloridrica si tratta con solfato d'ammonio in sostanza fino a saturazione della soluzione; il precipitato si scioglie e si dializza.

Anche il liquido così ottenuto *non dà la reazione del biureto*, messo nel termostato in presenza del 2 °/₀₀ di acido cloridrico dà dopo 11 a 24 ore la reazione del biureto rosea evidente per quanto debole.

Da queste due serie di esperienze risulta che, lasciando la pepsina purificata e liberata dalle ultime traccie di altre sostanze proteiche in soluzione cloridrica alla temperatura di 40°, si ha la formazione di peptone. Questo peptone può originarsi unicamente dalla pepsina che si trasforma per autodigestione. Non si può ammettere che altre sostanze proteiche non peptonizzate vengano precipitate insieme alla pepsina, perchè già prima della digestione la « pepsina in pagliette » Merck contiene certamente piccolissime quantità di altre sostanze proteiche, come è dimostrato dalle reazioni che essa dà e principalmente dalla assenza della reazione del biureto. È evidente che nella digestione prolungata per 48 ore fatta in presenza di quantità relativamente grandi di pepsina, tutte le altre sostanze proteiche dovevano essere completamente digerite. Se d'altra parte fossero rimasti degli albumosi non completamente peptonizzati, questi si sarebbero dovuti porre in evidenza dalla prova del biureto, tentata sulla soluzione del precipitato ottenuto col solfato d'ammonio. Mi sembra perciò che si possa concludere che la reazione del biureto era dovuta nei miei esperimenti alla peptonizzazione della pepsina stessa. Certamente con questo metodo la quantità del peptone formato è molto piccola, ma bisogna riflettere che anche la quantità di pepsina che con queste purificazioni si ottiene è piccolissima e che — come vedremo — la pepsina offre una resistenza molto maggiore delle altre sostanze proteiche alla digestione peptica.

Uno studio quantitativo sull'autodigestione della pepsina non è però possibile con questi metodi, ed era d'altra parte conveniente esaminare le modificazioni che la attività della pepsina stessa subisce nell'autodigestione. Ho creduto perciò utile studiare il potere digestivo della pepsina nei varî periodi dell'autodigestione. A questo scopo mi sono servito del metodo di Mett che consiste nel porre piccoli cilindri di circa 2 mm. di luce, in cui si sia fatto coagulare del bianco d'uovo, nel liquido da esaminare e di lasciarveli alla temperatura di 40° per un determinato numero di ore.

Alla fine dell'esperimento si misura la lunghezza del cilindro di bianco d'uovo digerito.

Io ho proceduto come segue:

Fatta una soluzione di pepsina in acido cloridrico dall' 1 al 5 ‰ la divido in due parti, di cui l'una rimane a temperatura ordinaria, l'altra viene posta nel termostato; oppure la soluzione viene posta prima per 48 nel termostato, e poi divisa in due parti di cui l'una rimane nel termostato, l'altra viene posta a temperatura ordinaria. In ciascuna esperienza si prendono ogni giorno, o ogni due o tre giorni, con una pipetta 25 c.³ di ciascuna delle due soluzioni corrispondenti di pepsina, si portano in due becher dove si lasciano finchè abbiano assunta la medesima temperatura. Allora si mettono in ciascuno dei due becher 3-4 cilindri di bianco d'uovo coagulato. Per ovviare per quanto è possibile alle cause d'errore si paragonano i cilindri a due a due; i due cilindri paragonati tra di loro si ottengono tagliando a metà un cilindretto, e ciò per rendere trascurabile il difetto di cilindricità dei tubi in cui è coagulato il bianco d'uovo.

Naturalmente i due cilindri che si paragonano hanno sino a frazioni di millimetro, la stessa lunghezza. I cilindri prima di essere messi nei liquidi digestivi, si misurano con un compasso munito di nonio. I becher con i cilindri si lasciano nel termostato per 24 ore, dopo di che si versa via il liquido digestivo, si lavano i cilindri e si misura con lo stesso compasso la parte rimasta non digerita.

Riporto qui come esempio un esperimento prolungato per molto tempo.

Il 7 marzo 1904 a ore 12 metto nel termostato una soluzione di pepsina in acido cloridrico al 0,4 %, che già era rimasta nel termostato per 48 ore; un'altra porzione della stessa soluzione di pepsina — anche questa digerita già per 48 ore — rimane alla temperatura dell'ambiente (circa 16°) e serve da controllo.

L' 8 marzo 1904 a ore 18,27 prendo 25 c.³ di ciascuna delle due soluzioni e vi metto quattro cilindri per ciascuna a digerire.

Il 9 marzo 1904 a ore 17,45 si interrompe la digestione.

Nella tabella seguente sono notate le lunghezze rispettive dei cilindri di bianco d'uovo coagulato e quelle della parte digerita. In ciascuna linea orizzontale si trovano i dati che si riferiscono ai due cilindri confrontati tra di loro.

Nella colonna verticale *a* si trova la lunghezza dei cilindri posti a digerire nella pepsina di controllo, in quella *b* la lunghezza del cilindro restato alla fine della digestione, in quella *c* la differenza dei due dati precedenti, cioè la lunghezza del cilindro digerito. Nelle colonne *d*, *e*, *f* si hanno i dati corrispondenti per i cilindri messi a digerire nella pepsina restata nel termostato. Nell'ultima colonna *g* abbiamo infine la differenza tra

la lunghezza del cilindro digerito dalla pepsina di controllo e quello del cilindro digerito dalla pepsina restata nel termostato.

Le misure sono date in millimetri.

a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*
15,9	9,4	6,5	15,65	9,6	6,05	0,45
22,8	16,1	6,7	22,5	16,75	5,75	0,95
19,1	12,2	6,9	19,0	13,2	5,8	1,1
22,25	15,9	6,35	21,9	16,4	5,5	0,85

Da questa prima tabella risulta che la pepsina restata nel termostato digerisce alquanto meno di quella di controllo. Ma per avere un reale criterio della diminuzione del potere digestivo della pepsina in esame non bisogna guardare alla differenza in millimetri tra il bianco d'uovo digerito dalla pepsina tenuta nel termostato e quello digerito dalla pepsina di confronto, ma bisognerà fare il rapporto tra la differenza stessa e la lunghezza del bianco d'uovo digerito dalla pepsina di controllo. E poichè il minore potere digestivo dipende da una diminuzione della pepsina dovuta alla sua autodigestione, il rapporto tra questi due numeri (quelli delle colonne *c* e *g*) ci indicherà il rapporto tra quantità di pepsina digerita e quella originale; noi possiamo fare quest'ultima uguale a 100 e abbiamo così per le quattro linee orizzontali della tabella precedente i seguenti quozienti che chiamerò *quozienti di autodigestione*.

$$\frac{6{,}923}{100}, \quad \frac{14{,}179}{100}, \quad \frac{15{,}942}{100}, \quad \frac{13{,}385}{100}$$

e in media

$$\frac{12{,}607}{100}.$$

Come si vede i quozienti — fatta eccezione del primo — si corrispondono abbastanza bene; essi significano che in media circa il 12,6 $^0/_0$ della pepsina originale ha subito il processo di digestione.

Continuando a tenersi la pepsina nel termostato e ripetendo lo stesso esperimento dopo 101, 125 e 175 ore di permanenza nel termostato si hanno i dati riportati nelle seguenti tabelle; la disposizione dei dati in esse è come per la tabella precedente, solo nella colonna *h* sono aggiunti i quozienti di autodigestione.

Dopo 101 ore.

L'esperimento comincia a ore 17 del giorno 11 marzo, cessa a ore 14,30 del giorno seguente.

a	b	c	d	e	f	g	h
28,6	24,2	6,4	29,1	25,1	4,1	2,2	$\frac{34,39}{100}$
24,3	18,1	6,2	23,7	19,5	4,2	2,0	$\frac{32,258}{100}$
17,7	11,9	5,8	17,4	13,2	4,2	1,6	$\frac{27,586}{100}$
17,6	12,3	5,3	18,2	14,5	3,7	1,6	$\frac{30,188}{100}$

Media quoziente autodigestione $\frac{31,1}{100}$

Dopo 125 ore.

Principia 12 marzo ore 17,30, finisce 13 marzo ore 17.

a	b	c	d	e	f	g	h
23,5	16	7,5	22,9	18,7	4,2	3,3	$\frac{44}{100}$
15,5	9,1	6,4	15,9	11,8	4,1	2,3	$\frac{35,937}{100}$
23,7	17.2	6,5	23	18,7	4,3	2,2	$\frac{33.846}{100}$
19,4	12,6	6,8	19,4	15,4	4,0	2,8	$\frac{41,176}{100}$

Media quoziente autodigestione $\frac{38,739}{100}$

Dopo 175 ore.

Principia a ore 19,25 del 14 marzo e finisce a ore 17 del 15 marzo.

a	b	c	d	e	f	g	h
23,4	18,3	5,1	24,0	21,4	2,6	3,5	$\frac{68,631}{100}$
21,4	15,8	5,6	21,8	19,1	2,7	2,9	$\frac{51,785}{100}$
17,5	12,4	5,1	17,1	14,6	2,4	2,7	$\frac{52,941}{100}$
12,2	6,8	5,4	12,3	9,3	3,0	2,4	$\frac{44,44}{100}$

Media quoziente autodigestione $\frac{54,45}{100}$.

Se noi esaminiamo i dati di queste tabelle vediamo che col crescere della durata dell'esperimento il quoziente di autodigestione diventa sempre più grande, cioè una quantità sempre maggiore di pepsina viene digerita. Se la quantità di pepsina digerita sia proporzionale alla durata dell'esperimento non posso però dire, non avendo un numero sufficiente di esperimenti prolungati per molto tempo.

Se noi confrontiamo i dati della colonna *c* dell'ultima tabella con quelli delle colonne corrispondenti delle tabelle precedenti vedremo che la pepsina di controllo ha digerito in quest'ultimo esperimento una minor quantità di bianco d'uovo che negli esperimenti precedenti; il che dimostra che anche alla temperatura dell'ambiente (circa 16°) avviene il processo d'autodigestione sebbene molto più lentamente che alla temperatura del corpo umano; e questo corrisponde a quanto si sa della comune digestione peptica. Avendo appunto notata questa autodigestione della pepsina di controllo ho interrotta questa serie di esperimenti.

In questa serie di esperimenti — che ho riportata per la lunga durata — mi sono servito come controllo di pepsina che già era stata per 48 ore a 40°. Ma in altre esperienze ho invece adoperate soluzioni di pepsina non rimaste nel termostato. I risultati di questi esperimenti sono perfettamente analoghi a quelli riportati.

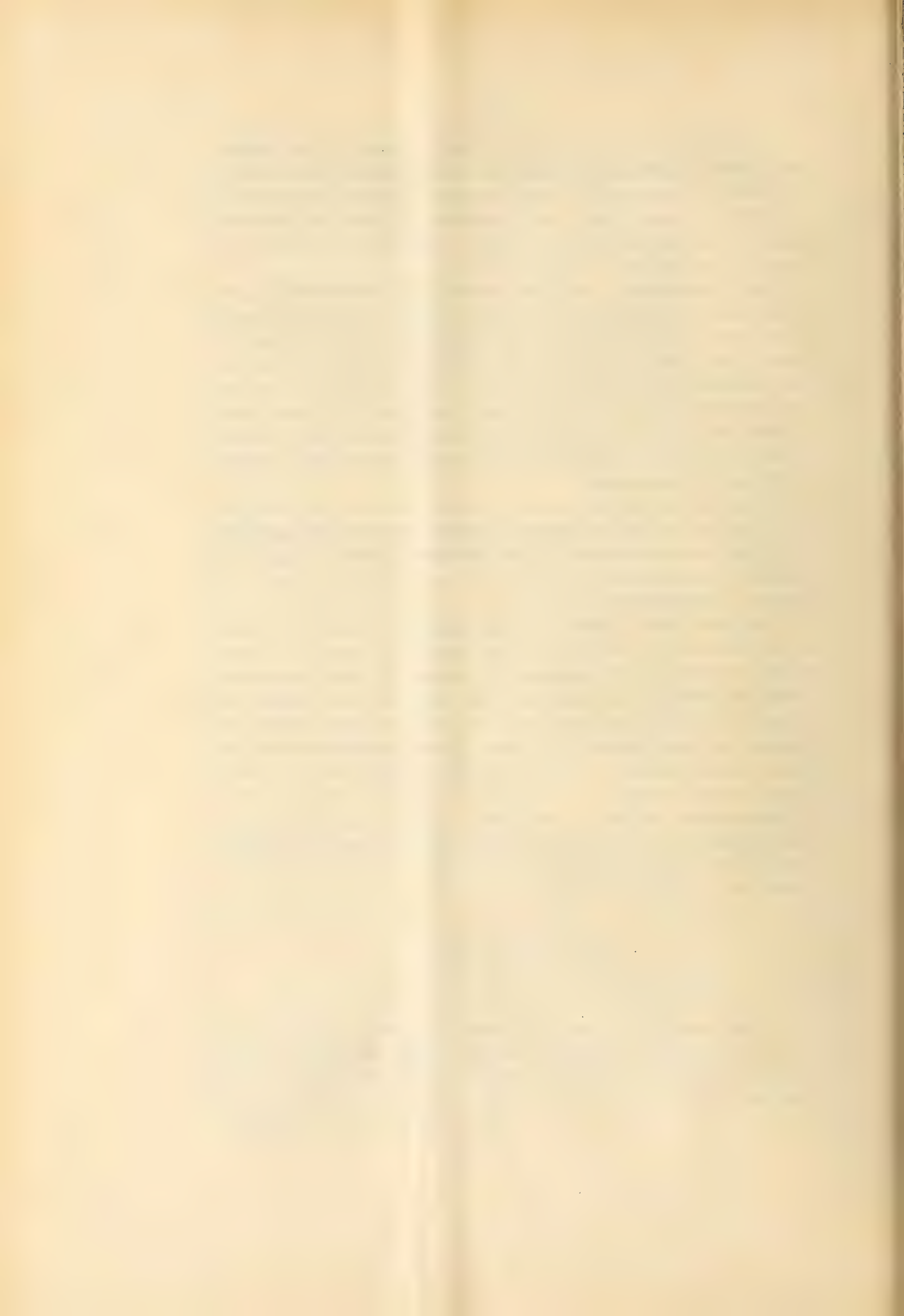
Da queste ricerche risulta che la pepsina lasciata a sè nel termostato in presenza di acido cloridrico perde lentemente della sua attività e che in questo processo si ha la formazione di peptoni. Mi pare perfettamente giustificato considerare questo processo come dipendente dall'attività della pepsina stessa di cui una parte agisce su un'altra peptonizzandola, cioè come una vera autodigestione della pepsina. Questi resultati sperimentali portano un nuovo contributo alla conclusione che la pepsina sia una vera e propria sostanza proteica.

Quale azione esercitino la temperatura, l'acidità e la quantità stessa della pepsina sul quoziente d'autodigestione, cioè sul rapporto tra la pepsina totale e quella digerita, e come questa cresca col tempo sono argomenti che abbisognano di ulteriori ricerche.

CORRISPONDENZA

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

L'Accademia delle scienze di Lisbona; l'Accademia delle scienze di Nuova York; la Società di scienze naturali di Bonn; la Società zoologica di Tokyo; la Società geologica di Sydney; i Musei di storia naturale di Amburgo e di Nuova York; gli Osservatorî di Arcetri e di San Fernando.

V. C.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia sino al 17 luglio 1904.

Chimica. — *Osservazioni spettroscopiche ad altissime temperature* (1). Nota del Corrispondente R. NASINI e di F. ANDERLINI (2).

In altra Nota vengono descritte delle esperienze che si riferiscono agli spettri di emissione di gas nelle fiamme. Intorno agli spettri di emissione dei gas la cosa è oggidì sotto dibattito, nondimeno da tutto l' insieme degli studi fatti e tenuto conto di alcuni risultati, si può ammettere che i gas possono dare degli spettri di emissione discontinui per l'azione del calore, purchè sieno portati a temperature convenienti.

La questione degli spettri di emissione dei gas in rapporto all'azione del calore presenta due lati, perchè da una parte devono essere considerati gli spettri che si osservano nelle fiamme e dall'altra quelli che si ottengono per solo innalzamento della temperatura dei gas all'infuori di ogni reazione chimica.

Per quanto risguarda gli spettri osservati nelle fiamme, uno dei più noti è quello di Swan (3) osservato nella fiamma del gas illuminante; più tardi furono osservati degli spettri nelle fiamme di altri gas, come in quella del

(1) Presentata nella seduta del 10 aprile 1904.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

(3) Swan, Trans. Roy. Soc. Edinb. 3, 376; 21, 353 (1857).

solfo che brucia nella fiamma dell'idrogeno (¹), dell'ammoniaca nell'ossigeno o nel gas tonante, ma è da osservare che si tratta di spettri incompleti, costituiti di bande, e, quando esistono, di poche righe. Nella Nota a cui si allude dalla presente intorno alle esperienze eseguite in questo Istituto, viene confermato come nelle fiamme non si rendono visibili le linee caratteristiche dell'idrogeno, per modo che tale questione si potrebbe considerare risolta già da quando il Liveing (²) tolse ogni valore alle affermazioni di Plücker (³) e che quest'ultimo convenne con Liveing.

Nondimeno la questione non ci sembra chiusa definitivamente che in un senso e che, cioè, nelle fiamme ordinarie non si rendono visibili gli spettri dei gas per il solo effetto del calore, ma che in caso affermativo vi ha concomitanza di reazioni chimiche e limitata ad alcuni corpi. Comunque sia, ci sembra degno di nota il fatto che Watts (⁴) ha osservato le linee dell'idrogeno nella fiamma che si sprigiona dal forno nel processo di ossidazione di Bessemer. Che realmente esistano in quella fiamma le righe dell'idrogeno è stato posto al di sopra di ogni dubbio da Hartley (⁵) avendole esso fotografate. Tali linee si mostrano rovesciate, indubbiamente però sono originate nella fiamma.

In riguardo agli spettri delle fiamme in generale crediamo di dover ricordare le considerazioni di Liveing e Dewar (⁶) i quali attirano l'attenzione sul fatto che la temperatura di una sostanza che si trova in una fiamma può essere elevata oltre la temperatura media della fiamma stessa, qualora i materiali della fiamma, e altre sostanze che in essa vengono introdotte, subiscano delle trasformazioni chimiche; nell'istante della trasformazione assumono l'energia cinetica dovuta al fenomeno chimico che si compie.

Dato che questo possa considerarsi come un fatto generale, e per fiamme a temperature diverse, può spiegare l'apparizione dello spettro dell'idrogeno nella fiamma del forno di Bessemer, e non rende in modo assoluto inaccettabile l'idea che corpi gassosi in condizioni di combinazione speciali, in fiamme che posseggono temperature appropriate, possano dare spettri di emissione.

(¹) Salet, Ann. de chim. et phys. (4) 28, pag. 37, C. r. 68, 404 (1869).

(²) G. D. Liveing, *Note on Plücker's supposed detection of the line-spectrum of hydrogen in the oxyhydrogen flame.* Phil. Mag. (5) 34, pagg. 371-375 (1892).

(³) Plücker, *Ueber recurrente Ströme und ihre Anwendung zur Darstellung von Gasspectren*, Pogg. Ann. 116, pagg. 27-54 (1862).

(⁴) M. Watts, *On the spectrum of the Bessemer flame*, Phil. Mag. (4), 34 pag 437 (1867).

(⁵) W. N. Hartley, *Flame spectra at high temperatures*, Phil. Trans. 185. A, pag. 1041 (1894).

(⁶) G. D. Liveing and J. Dewar, *Investigations on the spectrum of Magnesium*, Proc. Roy. Soc. 44, pag. 241 (1883).

Non superfluo ci sembra di aggiungere un altro fatto osservato da Thomsen ([1]): che quando l'elio si libera da corpi che lo contengono si verificano fenomeni di luce e calore. Tali fenomeni riescirono evidenti in modo speciale in un minerale di Ivitut (Grönland) contenente fluoruri di calcio e di terre rare; questo minerale contiene inoltre dell'elio, e riscaldato sviluppa questo corpo con emissione di luce e calore. Questo fenomeno non ci sembra trascurabile in una simile questione, perchè esso potrebbe trovare la spiegazione nell'ipotesi di Kohlschüter ([2]), il quale ammette che in certi corpi l'elio possa esistere sotto forma di composto endotermico. Non è ben chiaro se il fenomeno si manifesti con caratteri di esplosività.

Supposto che un gas possa dare uno spettro di emissione a righe visibili nella fiamma, come lo dà l'idrogeno nella fiamma del Bessemer, non si può in generale ammettere che tale spettro si renda visibile per il solo effetto termico essendo insufficiente la temperatura della fiamma; la condizione concomitante per la manifestazione del fenomeno potrebbe essere che i gas si debbano trovare in combinazioni endotermiche le quali, scomponendosi, possono portare quel contributo di energia necessario all'emissione. Non sembra quindi assolutamente impossibile che il Palmieri abbia potuto vedere lo spettro dell'elio benchè non si sia riesciti di ottenere spettri di emissione visibili di altri gas nelle fiamme comuni, anche nelle più calde, e benchè i nostri studi sui prodotti vesuviani mai ci abbiano fatto riscontrare la riga dell'elio quando ci siamo messi nelle condizioni precisate dal Palmieri.

In riguardo alla questione degli spettri di emissione dei gas per effetto del calore, non vi ha dubbio ormai che i gas possano dare dei veri spettri discontinui per le sole azioni termiche come ha dimostrato Paschen ([3]) con una serie di esperienze e facendo delle misure bolometriche. Tali esperienze contradicono la teoria di Pringsheim ([4]), il quale ammette che i gas non possano dare spettri di emissione che subordinatamente ed esclusivamente in seguito a reazioni chimiche o azioni elettriche; fra quelle, sembra a questo autore stiano in prima linea i processi di riduzione e che non vi ha nessun fondamento sperimentale per ammettere che i gas possano diventare luminosi in seguito ad un semplice innalzamento di temperatura.

Anche le esperienze del'Julius ([5]), che si riferiscono alle bande di emis-

([1]) Zeit. f. phys. Chem. 25, pag. 112 (1898).

([2]) *Ueber das Vorkommen der Stickstoff und Helium in Uranmaterialien*, Liebg's, Ann. 317, pagg. 158-89 (1891).

([3]) F. Paschen, *Ueber die Emission erhitzter Gase*, Wiedemann; Ann. 50, pag. 409. Cfr. pure Wied. Ann. 51, pag. 1 (1894) e Wied. Ann. 52, pag. 209 (1894).

([4]) F. Pringsheim, *Die Kirchhoffsche Gesetze u. die Strahlung der Gase*. Wied, Ann. 45, pag. 428 (1892).

([5]) Non ci fu possibile avere sott'occhio la memoria di Julius. Cfr. Paschen, Ib. e Kayser, *Lehzb. d. Spectroscopie*, 1902, v. II, pag. 153 e seguenti.

sione delle fiamme nell'ultra rosso e che l'autore attribuisce alla natura dei prodotti di combustione, cioè ad un processo chimico, vengono interpretate da Paschen nel senso che « i massimi di emissione delle fiamme scoperti dall'Julius devonsi ammettere come pure « Temperaturstrahlungen », per le quali il processo chimico non ha importanza ».

Noi crediamo che esorbiti dal nostro assunto il seguire le interessanti esperienze e considerazioni di Paschen, trattando egli in generale dell'emissione dei gas sotto l'azione dell'elevazione della temperatura e giungendo a speciali conclusioni sulla pura radiazione termica. Accenneremo però ai lavori di Evershed e di Kowen che si riferiscono alla luminosità che presentano i vapori di alcuni corpi a forte potere assorbente quando vengono scaldati.

Evershed (1) fece delle osservazioni sull'iodio bromo, cloro, solfo, selenio, arsenico scaldandoli in tubi chiusi e trovò che a 700° diventano luminosi mandando uno spettro continuo. Tale spettro allora non corrisponde allo spettro in bande che si osserva per assorbimento ed in questo caso non si verificherebbe la legge di Kirchoff. Però è da notare come queste osservazioni riescano malsicure, perchè in seguito alla inomogeneità del riscaldamento, lo spettro emanato dalle mediane è assorbito dalle parti estreme più fredde e si hanno così delle immagini confuse che danno l'apparenza della continuità.

Questo modo di vedere risulta esatto dalle osservazioni di Kowen, il quale ripetendo per l'iodio le esperienze succitate in condizioni più favorevoli potè riconoscervi uno spettro in bande.

A questo proposito crediamo di citare integralmente le parole di Kayser (3). « Io sono convinto che noi potremmo ottenere spettri di tutti i gas fornendo loro soltanto calore se ci fosse possibile produrre temperature elevate a piacere. Poichè se per i gas il potere di assorbimento è molto piccolo, come già fu notato da Kirchhoff, anche il loro potere di emissione deve essere molto piccolo e noi dovremo far irradiare o strati molto spessi o impiegare temperature molto elevate. Solo nei gas nei quali il potere di assorbimento è maggiore, come iodio, cloro, bromo, anidride carbonica ecc., noi possiamo attenderci emissione con strati e temperature mediocri; ed emissione in fatto qui fu trovata per pura azione calorifica ».

Non intendiamo colle poche righe che precedono di aver esaurito la trattazione dell'argomento in tutti i particolari dal punto di vista teorico e aver riassunto quanto fu scritto in proposito, ma soltanto di porre i ter-

(1) I. Evershed, *Experiments on the radiation of heatet gases,* Phil. Mag. (5) 39 p. 460-1895, cfr. Beibl. z. d. Wied. Ann. 19 p. 882 (1895).

(2) H. Konen, *Ueber die Spectren des Jod.* Wied. Ann. 65 p. 257 (1898).

(3) H. Kayser, *Handb. d. Spectroscopie,* II Bd. p. 159 (Leipzig, Hirtzel, 1902).

mini del problema intorno alla cui soluzione si aveva in animo di portare un qualche contributo.

Il campo sperimentale che rimane aperto, è ancora vasto ed interessante, ma il contributo che si poteva portare, doveva riescire limitato perchè i mezzi sperimentali non ci permettevano che di poter sfiorare per il momento il problema, e perciò si cercò soltanto di vedere in primo luogo quello che si riferisce allo spettro di emissione dell'iodio, portando i vapori a temperature molto elevate, e successivamente a quello dell'azoto.

Esperienze.

Per produrre le alte temperature alle quali si voleva giungere, abbiamo impiegato il forno elettrico con una corrente che si poteva spingere ad una intensità di 240 ampères. Il riscaldamento dei gas veniva effettuato mediante un tubo di carbone della lunghezza di 50 cm. e del diametro interno di 5 cm. ad una estremità del quale venne applicato un pallone che imboccava il tubo e all'altra estremità un buon turacciolo ad un foro, riparato da un tampone d'amianto e munito di un tubo di vetro per mezzo del quale si poteva spingere nell'interno del tubo di carbone la sostanza solida che si voleva esaminare, col sussidio di un getto di gas.

Le esperienze furono eseguite nell'Istituto Chimico di Roma e ringraziamo vivamente il prof. Cannizzaro per l'ospitalità accordataci: ringraziamo pure il prof. Helbig, che mise a nostra disposizione il tubo a carbone da lui inventato, e che ci fu largo di consiglio e di aiuto.

Le esperienze coll'iodio furono eseguite collo spingere nel tubo questo corpo ben secco e in minuti cristallini, per mezzo o di un getto d'aria o meccanicamente, quando la temperatura ci sembrava abbastanza elevata, in prossimità della porzione calda ed osservando collo spettroscopio collocato davanti al pallone di vetro. Sfortunatamente non si aveva modo di misurare la temperatura, per cui non ci restava che fare degli apprezzamenti approssimativi; nondimeno possiamo affermare che quando i vapori dell'iodio raggiungevano una temperatura che certo oltrepassava i 1000° si vedevano delle bande distintissime di uno spettro, che ci sembrarono corrispondessero a quelle di assorbimento dei suoi vapori. Per qualche istante ci sembrò di intravedere anche uno spettro luminoso, ma per il diffondersi dei vapori, con sicurezza non ci riescì di vedere bene che quello ordinario. Come ben si comprende le condizioni dell'esperienza non erano certo le più favorevoli, perchè i movimenti dell'atmosfera gasosa contenuta nel tubo erano continui ed i vapori dell'iodio venivano portati nelle parti fredde anteriori del tubo e non permettevano di vedere allora che lo spettro di assorbimento.

Per esperimentare coll'azoto abbiamo eliminato l'ossigeno dell'aria contenuta nell'interno del tubo di carbone approfittando dello stesso sistema

sopra descritto per l'introduzione dell'iodio, ma sostituendovi del magnesio in polvere il quale veniva proiettato, quando la temperatura aveva raggiunto circa i 2000°, per mezzo di un getto d'aria. Naturalmente il magnesio consumava l'ossigeno e i suoi vapori occupavano tutta la cavità, mantenendo un'atmosfera riducente. Si chiudeva allora ogni accesso all'aria, e si spingeva la temperatura e si continuava l'osservazione collo spettroscopio.

Quando i vapori del magnesio si diradavano e il suo spettro si faceva meno intenso, si potevano vedere delle bande e delle righe luminose, alcune delle quali molto brillanti e distinte, ad onta della grande luminosità di tutto lo spettro sul quale tali righe si staccavano talora a contorni molto netti.

Insistiamo nel far notare che le righe non si rendevano visibili che quando la temperatura era elevatissima, probabilmente poco lontana dai 3000°, e non prima, e inoltre che lo spettro si conservava pressochè immutato per lungo tempo (oltre un'ora).

I vapori di magnesio presentavano il vantaggio di dare uno spettro poco complicato e quindi più facilmente riesciva rilevare quello che eventualmente poteva dare l'azoto.

Le osservazioni furono fatte con un piccolo vecchio spettroscopio a visione diretta di Hofmann di Parigi, collocato davanti alla bolla di vetro che chiudeva il tubo di carbone e nel prolungamento dell'asse di questo. Lo spettro si presentava continuo, non però molto intenso, per modo che alcune righe che lo solcavano si vedevano molto brillanti, altre assai meno, come sopra è detto specialmente nella zona più dispersa; cosicchè non si riescì a rilevare le righe dell'azzurro e del violetto. La piccola tabella qui esposta dimostra che soltanto nel rosso, giallo e verde furono rilevabili alcune righe, negli altri campi, per la continuità dello spettro e anche per difetto dello strumento, non si riescì a fissare nessuna riga con qualche sicurezza. Come si vede dalla tabella, risulta che l'azoto emette, nello spettro da noi osservato, delle radiazioni che coincidono con quelle prodotte dalla scintilla che scocca nell'aria. Queste righe, come era da prevedersi sono accompagnate da quelle del magnesio, delle quali le due rilevate sono fra quelle che si vedono più facilmente anche alla fiamma e sono le

$$\lambda = 518.3 \text{ e } 517.2.$$

Fra le righe, quelle di $\lambda = 643.7$; 640.0 le abbiamo attribuite al ferro perchè meglio ci sembrarono avvicinarsi ai valori da noi trovati corrispondenti a 643; 640.5. Per la stessa ragione quelle corrispondenti alle lunghezze d'onda $\lambda = 539.8$ e 514.4 le abbiamo attribuite al carbonio perchè più vicine alle nostre misure 539.5 e 514.5. La riga gialla, brillante per la quale avremmo trovato il valore $\lambda = 591$, siamo rimasti incerti a quale

sostanza attribuirla, perchè più sostanze presentano delle righe con valori molto vicini come p. es.:

[1] 591.4	Fe / atm. (H^2O)
591.6	Fe / atm. (H^2O)
591.9	atm. (H^2O)

Le maggiori incertezze però le abbiamo incontrate nell' identificare la riga rossa brillante estrema, la più visibile e certa fra altre più o meno disperse di quel campo stesso, perchè la lunghezza d' onde corrispondente a 658.5 da noi trovata, non coincide nè con quelle più vicine, ma deboli del ferro, nè con quelle dello spettro prodotto dalla scintilla che attraversa l' aria.

Le righe più vicine brillanti di corpi comuni sono quelli del litio λ 670.8; e del H_α $\lambda = 656.3$. Ma la presenza del primo ci sembra poco probabile. Ci siamo trovati nella impossibilità di eseguire delle osservazioni col prisma di confronto e prendere delle fotografie.

Righe osservate $\lambda =$

rossa brillante	668.5	?	
brillanti	643	Fe = 643.1	
	640.5	Fe = 640	
id.	632.5	N = 632.1	
	630.5	N = 631.4	
	629	N = 629.5	
debole	619	Fe = 619.1 / 618.3	
brillante	591	?	
riga nera doppia	589.5	Na	
bene visibile	539.5	Co = 539.8	
	518	Mg = 518.3	
	517	Mg = 517.2	
	514.5	C = 514.4	Fe 514.1

Oltre a queste righe se ne intravedevano altre nelle parti più disperse dello spettro, e qualche traccia di bande nell'azzurro e nel verde, come sopra è stato accennato, difficilissime da rilevare in causa della continuità dello spettro; nondimeno ci sembrarono occupare delle posizioni corrispondenti a quelle emesse dall'ossido di carbonio nei tubi di Geissler.

[1] Landauer, *Die Spectralanalyse*, Rowland's Wellenlängentafel der Fraunhofer'schen Linien, p. 140.

Da queste esperienze risulta che l'iodio portato a temperatura elevata lascia intravedere uno spettro di emissione, uno spettro luminoso.

La comparsa dello spettro dell'azoto viene a confermare le vedute riassunte colle parole sopra citate dal Kayser (1), ed era naturale che si dovesse vedere lo spettro luminoso e non quello oscuro considerando lo strato relativamente piccolo di gas a temperatura bassa che intercedeva fra quello a temperatura elevata e la estremità del tubo chiusa per mezzo del pallone, davanti al quale si facevano le osservazioni, e quindi dato il piccolo potere assorbente dei gas lo spettro non poteva essere rovesciato in modo sensibile. In modo affatto speciale si presentò lo spettro del sodio che apparve rovesciato; infatti la riga nera, che si poteva vedere doppia, appariva assai nettamente sul fondo costituito di bande indefinite e di righe luminose. Anche questo spettro non si rendeva visibile però che a temperature elevatissime.

Non crediamo che si possa invocare l'influenza dell' elettricità nel caso nostro, come si potrebbe non escluderla in quello di Liveing e Dewar nelle loro esperienze coll'arco voltaico.

Le linee dell'idrogeno furono riscontrate da Liveing e Dewar (2) nell'arco voltaico facendovi gocciare dell'acqua. Senza dubbio l' idrogeno si è sprigionato per l'alta temperatura che si ha nell'arco, ma qui infatti l'apparizione dello spettro di questo gas non esclude che sia dovuto, oltre che all' azione termica, anche a processi elettrici decorrenti nell'arco stesso.

Nel caso nostro è evidente che la corrente elettrica non può produrre altri effetti che non siano termici.

Nè ci sembra potrebbero essere invocate le influenze di reazioni chimiche, perchè le nostre esperienze preliminari includono già le difficoltà di determinare la combinazione diretta dell'ossigeno coll'azoto per effetto di temperature molto elevate; in ogni modo l'ossigeno era già stato eliminato e nel tubo non rimaneva che l'azoto. Che questo corpo potesse reagire col magnesio è probabile; però la reazione non poteva compiersi indefinitamente essendo limitata la quantità di magnesio. Nondimeno non possiamo escludere in modo assoluto la possibilità dell'intervento di una qualsiasi reazione chimica, benchè siamo persuasi che sia voler attribuire a questa influenza, nell'apparizione dello spettro dell'azoto, una portata eccessiva. A questa opinione siamo confortati anche dal fatto, sul quale abbiamo insistito, che la apparizione dello spettro luminoso in bande e in righe, oltre che avveniva al di fuori del concorso dell'ossigeno, non si manifesta che a temperatura elevatissima e cioè prossima a 3000° e difficilmente si comprende perchè non sia visibile a temperature inferiori.

(1) *Handb. d. Spectroscopie,* loco citato.

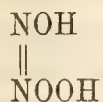
(2) D. Liveing and J. Dewar, *Note on the reversal of hydrogen lines, and on the outburst of hydrogen lines when water is dropped into the arc.* Proc. Roy. Soc. 35, pp. 74-76 (1883).

Chimica. — *Nuove reazioni del nitrossile (biossiammoniaca).* Nota del Corrispondente A. Angeli e del dott. F. Angelico [1].

Col nome di nitrossile noi abbiamo indicato il residuo:

$$NOH$$

che rappresenta uno dei prodotti che si formano nella « scissione alcalina » di alcuni derivati inorganici dell' idrossilammina, costituiti in modo analogo all'acido nitroidrossilamminico:

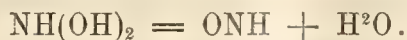
$$\begin{array}{c} NOH \\ \| \\ NOOH \end{array}$$

Riguardo alla struttura del nitrossile diremo che, a prima vista, alcune reazioni conducono ad attribuirgli la forma:

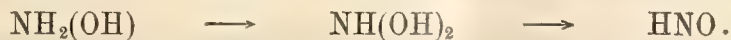
$$> NOH$$

nella quale l'azoto figurerebbe come monovalente; ma lo studio di altre trasformazioni ed un più attento esame dei fatti rendono molto più probabile, come già a suo tempo ponemmo in rilievo, che esso sia da considerarsi come la *biossiammoniaca* (acido ipofosforoso della serie dell'azoto):

$$NH(OH)_2$$

ovvero come la corrispondente anidride:

$$NH(OH)_2 = ONH + H^2O .$$

Tale supposizione viene anche avvalorata dal fatto che ossidando l' idrossilammina con acido di Caro, si ottiene un liquido che si comporta come le sostanze che cedono il nitrossile [2]:

$$NH_2(OH) \longrightarrow NH(OH)_2 \longrightarrow HNO .$$

Non è improbabile che la biossiammoniaca perda subito una molecola di acqua, giacchè come si verifica per la maggior parte dei composti del carbonio, finora non sono note sostanze nelle quali due ossidrili sieno uniti allo stesso atomo di azoto.

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

[2] Questi Rendiconti 1901, Vol. X, 2° semestre, pag. 303.

Secondo questo modo di vedere la biossiammoniaca (nitrossile) rappresenterebbe un termine dei successivi prodotti di ossidazione dell'ammoniaca:

NH_3	ammoniaca
$NH_2(OH)$	idrossilammina
$NH(OH)_2$	biossiammoniaca
$N(OH)_3$	acido nitroso

dove, per rendere l'analogia più appariscente, l'acido nitroso è rappresentato sotto forma di idrato.

Dei due termini estremi, l'ammoniaca (naturalmente sotto forma di idrato) è una base debole ($K = 0{,}0023$) e l'acido nitroso è un acido del pari debole ($K = 0{,}045$). La costante di affinità dell'idrossilammina non è stata ancora determinata, ma senza dubbio si tratta di una base debolissima, giacchè non dà sali stabili che con gli acidi energici ed anche questi sali sono fortemente idrolizzati in soluzione acquosa. La biossiammoniaca, intermedia all'idrossilammina ed all'acido nitroso, dovrebbe avere i caratteri di una sostanza quasi neutra o tutto al più di un acido debolissimo.

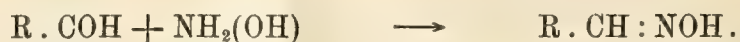
Queste sostanze, nel loro comportamento, presentano naturalmente delle differenze; ma presentano anche delle analogie, le quali sono maggiori fra due termini consecutivi, mentre le differenze si fanno più spiccate nei termini estremi (ammoniaca ed acido nitroso).

Notevole p. e. è l'analogia di comportamento fra *ammoniaca* ed *idrossilammina*, giacchè entrambe reagiscono col gruppo carbonilico, cianico, nitrico, con i composti a doppi legami, ecc.

La *biossiammoniaca* ha un comportamento che ricorda quello dell'idrossilammina ed anche quello dell'*acido nitroso*. Infatti la biossiammoniaca reagisce p. e. sopra le aldeidi per dare acidi idrossammici:

$$R.COH + NH(OH)_2 \longrightarrow R.C(OH):NOH,$$

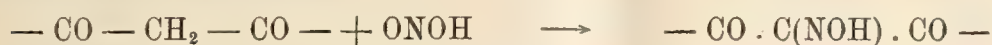
nello stesso modo che l'idrossilammina fornisce le ossime:

$$R.COH + NH_2(OH) \longrightarrow R.CH:NOH.$$

Biossiammoniaca ed idrossilammina reagiscono entrambe sui veri nitrosoderivati per dare rispettivamente nitrosoidrossilammine e diazocomposti. L'idrossilammina, come si è detto, si addiziona ai doppi legami per dare idrossilammine sostituite (Harries) e da alcune osservazioni fatte in questo Laboratorio, risulta molto probabile che anche la biossiammoniaca possa fare altrettanto, in questo caso con formazione di ossime. L'acido nitroso come è noto, reagisce del pari sui composti a doppi legami, sebbene in questo caso si ottengano per lo più sostanze un poco più complesse, ma che stanno in rapporto semplice con i prodotti da cui si è partiti.

Facendo reagire l'idrossilammina sopra composti p. e. della forma:

$$— CO . CH_2 . CO —$$

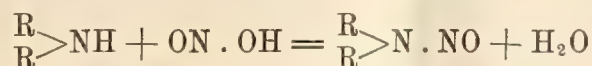
allora sono i carbonili che prendono parte e si formano ossime ovvero anidridi delle stesse (isossazoli); invece le stesse sostanze, per azione dell'acido nitroso, forniscono isonitrosoderivati, giacchè in questo caso il solo gruppo metilenico prende parte alla reazione:

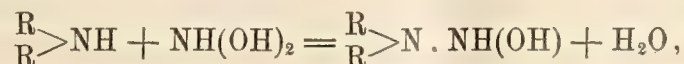
$$— CO — CH_2 — CO — + ONOH \longrightarrow — CO . C(NOH) . CO —$$

Ora, secondo alcune esperienze che noi abbiamo ultimamente eseguite, sembra che anche in questo caso la biossiammoniaca si comporti in modo analogo all'acido nitroso: vale a dire il gruppo metilenico reagisce in questo senso:

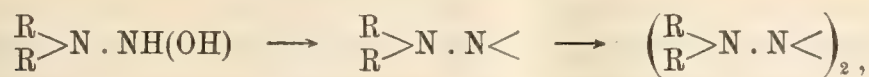
$$— CO . CH_2 . CO — + (HO)_2 . NH \longrightarrow — CO . C(NH) . CO —$$

Sopra questa trasformazione ritorneremo quanto prima.

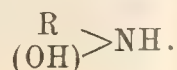
Ammoniaca ed idrossilammina non reagiscono sopra le ammine secondarie; invece l'acido nitroso le trasforma, come è noto, nelle nitrosammine:

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!NH + ON . OH = \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!N . NO + H_2O$$

e le stesse ammine secondarie forniscono, come a suo tempo abbiamo dimostrato [1] dei composti che contengono un atomo di ossigeno in meno delle corrispondenti nitrosammine, i tetrazoni: evidentemente la reazione procede nello stesso modo:

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!NH + NH(OH)_2 = \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!N . NH(OH) + H_2O,$$

con la differenza che questo termine intermedio può a sua volta perdere una molecola di acqua e il residuo si polimerizza per dare i tetrazoni:

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!N . NH(OH) \longrightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!N . N\!< \longrightarrow \left(\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!N . N\!<\right)_2,$$

identici a quelli che si preparano, secondo il metodo di E. Fischer, per ossidazione delle idrazine.

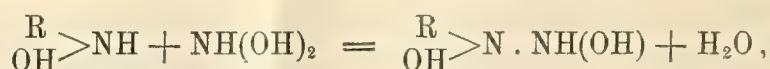
In questo schema noi abbiamo indicato due residui qualunque, ed un caso particolare interessante lo abbiamo studiato ultimamente sopra le ammine in cui uno dei due residui R è rappresentato dall'ossidrile:

$$\begin{matrix}R\\(OH)\end{matrix}\!>\!NH.$$

[1] Questi Rendiconti, 1900, Vol. X, 2° semestre, pag. 303.

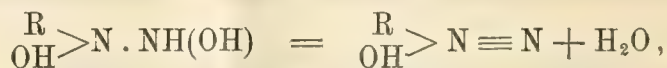
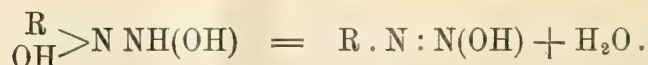
Queste sostanze non sono altro che idrossilammine monosostituite, e con acido nitroso forniscono le corrispondenti nitrosammine:

$$\begin{matrix}R\\OH\end{matrix}\!>NH + HO\,.\,NO = \begin{matrix}R\\OH\end{matrix}\!>N\,.\,NO + H_2O\,.$$

Come esempio noi abbiamo scelta la fenilidrossilammina, come la più accessibile. Rispetto alla biossiammoniaca si comporta in modo analogo alle ammine secondarie: la sola differenza in questo caso risiede nel fatto che l'ossidrile unito all'azoto imprime al prodotto intermedio un carattere speciale, l'eliminazione di acqua può compiersi in altro modo ed invece di ottenere il corrispondente tetrazone si arriva a composti diazoici:

$$\begin{matrix}R\\OH\end{matrix}\!>NH + NH(OH)_2 = \begin{matrix}R\\OH\end{matrix}\!>N\,.\,NH(OH) + H_2O\,,$$

da cui per eliminazione di una molecola di acqua fra un atomo di idrogeno ed uno dei due ossidrili:

$$\begin{matrix}R\\OH\end{matrix}\!>N\,.\,NH(OH) = \begin{matrix}R\\OH\end{matrix}\!>N \equiv N + H_2O\,,$$

ovvero:

$$\begin{matrix}R\\OH\end{matrix}\!>N\;NH(OH) = R\,.\,N : N(OH) + H_2O\,.$$

Invece d'isolare l'idrato del diazocomposto, noi abbiamo preferito giovarci di un artificio che in altri casi è stato impiegato con successo da Eugenio Bamberger [1]: operammo in presenza di una sostanza capace di fissare il composto diazoico ed abbiamo data la preferenza all'α- naftolo, il quale con i sali del diazobenzolo forma, com'è noto, con tutta facilità il caratteristico benzolazo- α- naftolo:

$$C_6H_5\,.\,N : N\,.\,C_{10}H_6(OH)\,.$$

La soluzione alcoolica, e raffreddata con ghiaccio, di quantità equimolecolari di fenilidrossilammina, acido benzolsolfoidrossammico ed α- naftolo, venne resa alcalina con idrato sodico, aggiungendo se è necessario poca acqua in modo che tutto rimanga in soluzione. Siccome la fenilidrossilammina, in presenza di alcali, assorbisce con grande rapidità l'ossigeno dell'aria, abbiamo sempre operato in ambiente di idrogeno oppure di gas illuminante: durante la reazione si nota un lieve sviluppo gassoso e quindi il recipiente venne chiuso con un tappo di gomma attraversato da un tubo di vetro che pesca nel mercurio. Dopo pochi istanti il liquido, dapprima giallognolo, assume una

[1] Berliner Berichte XXVIII, 1218; XXXVII, 629.

colorazione rosso-bruna che va sempre più aumentando di intensità. Allo scopo di escludere che la materia colorante possa formarsi anche in seguito ad altre reazioni, noi abbiamo trattato nello stesso modo, con alcool ed alcali, le sostanze che ponemmo a reagire, ma prendendole due a due:

(1) fenilidrossilammina

(2) acido benzolsolfoidrossammico

(3) α- naftolo.

In nessuno dei tre casi, provenienti dalle tre combinazioni, potemmo constatare la formazione del color rosso.

Nel domani il contenuto del pallone venne fortemente diluito con acqua, la quale determina la separazione di un olio pesante, e dopo qualche ora si filtra il liquido per carta bagnata. Si fa passare allora una corrente rapida di anidride carbonica e la sostanza solida che si separa viene raccolta sopra un filtro alla pompa, lavata con acqua e successivamente con poco alcool. In tal modo si ottiene una sostanza di colore rosso-bruno, che purificata dal benzolo bollente si presenta in cristalli dai riflessi metallici verdi che fondono a 206°.

Gr. 0,0953 di sostanza diedero cc. 9.3 di azoto a 22° e 751 mm. (corr.).

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{12}N_2O$
N	11,20	11,29

Si scioglie negli alcali con colorazione rossa ed è perfettamente identico col benzolazo- α- naftolo

$$C_6H_5 . N : N . C_{10}H_6(OH)$$

che preparammo espressamente per il confronto anche col solito metodo. Come era facile a prevedere, assieme a questa sostanza se ne formano anche altre che noi abbiamo senz'altro trascurate giacchè per noi presentavano un' interesse del tutto secondario.

Questo nuovo modo di formazione dei composti diazoici presenta un interesse speciale e probabilmente rappresenta anche l'ultimo che la teoria fa prevedere.

Riunendo le reazioni che conducono ai composti diazoici, si ottiene la seguente serie:

(1)	$C_6H_5 . NH_2$	$+ NOOH$	$=$	$C_6H_5 . N_2(OH)$	$+ H_2O$	(Griess)
(2)	$C_6H_5 . NH . OH$	$+ NOH$	$=$	»	»	
(3)	$C_6H_5 . NO$	$+ NH_2 . OH$	$=$	»	»	(Bamberger)
(1)	$C_6H_5 . NO_2$	$+ NH_3$	$=$	»	»	(Bamberger)

I termini della prima colonna rappresentano i successivi prodotti di ossidazione dell'anilina; quelli della seconda i prodotti di riduzione dell'acido

nitroso: la loro somma è sempre costante. Altri metodi di formazione dei composti diazoici non si possono immaginare; e se anche un giorno si riuscisse p. e. a preparare un nuovo prodotto di ossidazione dell'anilina, ciò che è assai problematico, resterebbe sempre a scoprire anche il corrispondente termine di riduzione dell'acido nitroso, tale che soddisfaccia alla condizione sopra enunciata.

Gli altri metodi che in casi speciali vengono seguiti nella preparazione di taluni composti diazoici, rientrano nella cerchia di quelli descritti ed appartengono quasi tutti, per quanto artificiosi si presentino, a quello che Griess scoperse per il primo.

Fisica matematica. — *Intorno ai problemi dell'equilibrio elettrico e dell'induzione magnetica.* Nota di E. Almansi, presentata dal Socio V. Volterra.

1. Consideriamo uno spazio finito S, limitato dalla superficie σ, che supporremo ammetta in ogni suo punto un piano tangente unico, e due raggi di curvatura finiti e diversi da zero: la superficie σ è dunque, per ipotesi, convessa.

Sia φ il potenziale di una massa distribuita sulla superficie σ con densità h, ovunque finita e continua: la derivata di φ rispetto alla normale interna n in un punto qualunque A di σ, è espressa dalla formola:

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right)_A = -2\pi h(A) + \int_\sigma \frac{\cos\theta}{r^2} h\, d\sigma, \tag{1}$$

ove $h(A)$ denota il valore di h nel punto A, $d\sigma$ l'elemento di superficie attiguo ad un punto variabile A′, r la distanza AA′, θ l'angolo che la direzione AA′ forma con la normale n nel punto A.

Supponiamo che lo spazio S sia occupato da un corpo conduttore dell'elettricità, carico di una massa E, e che nello spazio esterno si trovino altre masse, comunque distribuite ma fisse, il cui potenziale diremo ψ.

Per ottenere la densità corrispondente allo stato d'equilibrio della massa E sulla superficie del conduttore, occorre determinare una funzione h, finita e continua in tutti i punti di σ, che verifichi l'equazione $\int_\sigma h\, d\sigma = E$, e tale che in un punto qualunque A di σ si abbia:

$$2\pi h(A) = \int_\sigma \frac{\cos\theta}{r^2} h\, d\sigma + \left(\frac{\partial\psi}{\partial n}\right)_A; \tag{2}$$

giacchè allora, detto φ il potenziale della massa E, distribuita sulla superficie σ con densità h, sarà per le formole (1) e (2):

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial n}\right)_A + \left(\frac{\partial \psi}{\partial n}\right)_A = 0,$$

ossia, in un punto qualunque di σ, $\frac{\partial}{\partial n}(\varphi + \psi) = 0$; quindi, nello spazio S, $\varphi + \psi = \text{cost}$: e questa è appunto la condizione d'equilibrio.

Se non esistono masse esterne ($\psi = 0$) dovrà aversi, detta allora e la densità:

$$2\pi e(A) = \int_\sigma \frac{\cos\theta}{r^2} e\, d\sigma. \tag{3}$$

Da questa formola il Robin, ammettendo l'esistenza della funzione e, ne ha dedotto un'espressione notevole. Per semplicità noi porremo:

$$\frac{1}{2\pi}\frac{\cos\theta}{r^2} = V,$$

onde la formola (3) si potrà scrivere

$$e(A) = \int_\sigma V e\, d\sigma. \tag{4}$$

Sia f una funzione sottoposta alle sole condizioni d'esser finita e continua in tutti i punti di σ, e di verificare l'equazione:

$$\int_\sigma f\, d\sigma = \int_\sigma e\, d\sigma = E. \tag{5}$$

Costruiamo successivamente le funzioni f_1, f_2, ecc., definite in un punto qualunque A di σ dalle formule

$$f_1(A) = \int_\sigma V f\, d\sigma\ ,\quad f_2(A) = \int_\sigma V f_1\, d\sigma\ ,\ \text{ecc.} \tag{6}$$

Qualunque sia la primitiva funzione f, si ha:

$$\lim_{n=\infty} f_n = e \tag{7}$$ [1].

[1] G. Robin, *Distribution de l'Électricité sur une surface fermée convexe*. Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. CIV, pp. 1834 a 1887.

Per arrivare a questa formula il Robin dimostra da prima, che la differenza fra il massimo ed il minimo valore del rapporto $\frac{fn}{e}$ tende verso zero. Poi fa vedere che il rapporto $\frac{fn}{e}$ tende esso stesso verso un limite in ogni punto di σ. Ne viene di conseguenza che $\frac{fn}{e}$ tende verso una certa costante k, ossia che

$$\lim_{n=\infty} f_n = ke. \tag{8}$$

Il Robin osserva che se la funzione f ha lo stesso segno in tutti i punti di σ, non può essere $k=0$. Ma poi dimostra che per qualunque valore di n si ha:

$$\int_\sigma f_n\, d\sigma = \int_\sigma f\, d\sigma; \tag{9}$$

quindi per la formola (5), sarà $\int_\sigma f_n\, d\sigma = \int_\sigma e\, d\sigma$, e perciò $k=1$: onde la formula (8) si ridurrà alla (7).

Nella prima parte della sua dimostrazione il Robin, seguendo il metodo di Carlo Neumann per la risoluzione del problema di Dirichlet, divide la superficie σ in due gruppi di regioni: un primo gruppo corrispondente ai punti nei quali il rapporto $\frac{f}{e}$ è minore della media aritmetica M tra il suo minimo ed il suo massimo valore; ed un secondo gruppo corrispondente ai punti nei quali $\frac{f}{e}$ è maggiore di M. Se esistono delle regioni ove $\frac{f}{e}$ sia uguale ad M, esse possono attribuirsi indifferentemente all'uno o altro gruppo.

Come ha osservato il prof. Volterra, questa divisione della superficie σ (divisione che deve poi ripetersi per tutti i successivi rapporti $\frac{f_1}{e}, \frac{f_2}{e}$, ecc.) può presentare delle difficoltà, d'altronde superabili [1].

Nella presente Nota faccio vedere come si può arrivare alla formula (7), seguendo in sostanza la via tracciata dal Robin, ma con un procedimento più semplice e del tutto rigoroso (per il quale non si richiede la divisione della sup. σ, a cui accenno sopra). Questo procedimento, al pari di quello del Robin, suggerisce poi le note formule di risoluzione dell'equazione (2), e di un'altra più generale relativa al problema dell'induzione magnetica.

Io dovrò ammettere col Robin l'*esistenza* della funzione e che verifica l'equazione (3). Ricorrendo al metodo del Neumann, sopra menzionato, si

[1] Volterra, *Sul principio di Dirichlet*, Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, tomo XI, a. 1897.

può ritrovare l'espressione di e data dal Robin, senza presupporne l'esistenza: ma il procedimento è allora più complicato [1]. Il metodo del Robin, colle lievi modificazioni che vi apporto in questa Nota, presenta il vantaggio di risolvere i problemi fondamentali dell' Elettrostatica e del Magnetismo nel modo più semplice, e per una vasta classe di corpi: per tutti quelli, cioè, la cui superficie σ soddisfa le condizioni poste in principio, e pei quali si può, in un modo qualunque, assicurasi dell'esistenza di e [2].

2. In virtù dell' ipotesi fatta sulla superficie σ, che essa ammetta in ogni suo punto due raggi di curvatura finiti, esisterà una quantità *finita* D tale che una sfera di diametro D, tangente alla superficie σ in un suo punto qualunque A, e situata, rispetto al piano tangente, della stessa parte di σ, contenga l'intera superficie σ nel suo interno. Da semplici considerazioni geometriche risulta immediatamente che per qualunque posizione del punto A′ sopra σ, sarà $\frac{\cos\theta}{r} \geqq \frac{1}{D}$ $(r = AA'$, $\theta = \widehat{AA', n})$. Dunque il rapporto $\frac{\cos\theta}{r}$ ammetterà un limite inferiore λ_0, *maggiore di zero*.

In modo analogo si vedrebbe che caso dovrà ammettere un limite superiore λ_1, *finito*.

La quantità $V = \frac{1}{2\pi r}, \frac{\cos\theta}{r}$ ammetterà un limite inferiore V_0 *maggior di zero*, giacchè r ammette certamente un limite superiore *finito*.

La densità $e(A) = \frac{1}{2\pi}\int_\sigma \frac{\cos\theta}{r^2}\, e\, d\sigma$ sarà ovunque compresa fra

$$\frac{\lambda_0}{2\pi}\int_\sigma \frac{e\, d\sigma}{r} \quad \text{e} \quad \frac{\lambda_1}{2\pi}\int_\sigma \frac{e\, d\sigma}{r}$$

(ricordiamo che e ha per tutto lo stesso segno), ossia fra $\frac{\lambda_0}{2\pi}P$ e $\frac{\lambda_1}{2\pi}P$, ove P denota il potenziale dovuto alla massa E in equilibrio; ovvero, tra $\frac{\lambda_0}{2\pi C}E$ e $\frac{\lambda_1}{2\pi C}E$, ove C rappresenta la *capacità* $\frac{E}{P}$ del conduttore, quantità *finita e maggiore di zero.*

Da ciò segue che il rapporto $\frac{e}{E}$ ammetterà un limite inferiore α_0 *maggiore di zero*, ed un limite superiore α_1 *finito*.

3. Ciò premesso, osserviamo che per dimostrare la formula (7) basterà provare che se g è una funzione finita e continua in tutti i punti di σ, la

(1) Vedi, p. es., Poincaré, *Théorie du Potentiel*

(2) È ben noto che si possono costruire infinite superficie σ, per le quali e si sa determinare.

quale verifichi l'equazione $\int_\sigma g\,d\sigma = 0$, e costruiamo le funzioni g_1, g_2, ecc., applicando successivamente la formula

$$(10) \qquad g_{n+1}(\mathrm{A}) = \int_\sigma \mathrm{V} g_n\,d\sigma \ , \ (n = 0\,,1\,,2\,\ldots\,; g_0 = g)$$

analoga alle (6), si avrà

$$(11) \qquad \lim_{n=\infty} g_n = 0\,.$$

Infatti, supponendo dimostrata questa formula, prendiamo $g = f - e$: la condizione $\int_\sigma g\,d\sigma = 0$ sarà soddisfatta in virtù della formula (5). Avremo poi:

$$g_1(\mathrm{A}) = \int_\sigma \mathrm{V} g\,d\sigma = \int_\sigma \mathrm{V} f\,d\sigma - \int_\sigma \mathrm{V} e\,d\sigma = f_1(\mathrm{A}) - e(\mathrm{A}),$$

vale a dire, in tutti i punti di σ, $g_1 = f_1 - e$. Analogamente si troverebbe $g_2 = f_2 - e$, ecc.; e in generale: $g_n = f_n - e$. Sarà quindi, per la formula (11), $\lim_{n=\infty} (f_n - e) = 0$, ossia $\lim_{n=\infty} f_n = e$, il che appunto vogliamo provare.

4. Le funzioni g_n soddisfanno l'equazione $\int_\sigma g_n\,d\sigma = \int_\sigma g\,d\sigma = 0$, che rientra, come caso particolare, nella (9). Ciò può dimostrarsi col procedimento indicato dal Robin, od anche nel modo seguente.

Se G è il potenziale di una massa distribuita sulla superficie σ con densità uguale a g, in un suo punto qualunque A si avrà:

$$\frac{\partial \mathrm{G}}{\partial n} = -2\pi g(\mathrm{A}) + \int_\sigma \frac{\cos\theta}{r^2}\,g\,d\sigma =$$
$$= -2\pi \left\{ g(\mathrm{A}) - \int_\sigma \mathrm{V} g\,d\sigma \right\} = -2\pi \{ g(\mathrm{A}) - g_1(\mathrm{A}) \}.$$

Poichè $\int_\sigma \frac{\partial \mathrm{G}}{\partial n}\,d\sigma = 0$, sarà:

$$\int_\sigma \{ g(\mathrm{A}) - g_1(\mathrm{A}) \}\,d\sigma = 0\,,$$

ossia

$$\int_\sigma g_1\,d\sigma = \int_\sigma g\,d\sigma = 0\,.$$

E analogamente:

$$\int_\sigma g_2\, d\sigma = 0\,, \ldots, \int_\sigma g_n\, d\sigma = 0; \quad \text{c. v. d.}$$

5. In virtù di questa formula l'equazione (10) si potrà scrivere:

$$g_{n+1}(\mathrm{A}) = \int_\sigma \mathrm{V} g_n\, d\sigma - \mathrm{V}_0 \int_\sigma g_n\, d\sigma = \int_\sigma (\mathrm{V} - \mathrm{V}_0)\, g_n\, d\sigma\,,$$

(V_0 denotando il limite inferiore di V); od anche:

$$g_{n+1}(\mathrm{A}) = \int_\sigma (\mathrm{V} - \mathrm{V}_0) \frac{g_n}{e} \,.\, e\, d\sigma\,.$$

Per semplicita supponiamo $\mathrm{E} > 0$, quindi, in tutti i punti di σ, $e > 0$. Se μ_n è il massimo valore assoluto del rapporto $\frac{g_n}{e}$, avremo:

$$|g_{n+1}(\mathrm{A})| \leqq \mu_n \int_\sigma (\mathrm{V} - \mathrm{V}_0)\, e\, d\sigma\,.$$

Ma:

$$\int_\sigma (\mathrm{V} - \mathrm{V}_0)\, e\, d\sigma = \int_\sigma \mathrm{V} e\, d\sigma - \mathrm{V}_0 \int_\sigma e\, d\sigma = e(\mathrm{A}) - \mathrm{V}_0 \mathrm{E} = e(\mathrm{A}) \left\{ 1 - \frac{\mathrm{V}_0 \mathrm{E}}{e(\mathrm{A})} \right\}$$

$$\leqq e(\mathrm{A}) \left\{ 1 - \frac{\mathrm{V}_0}{\alpha_1} \right\},$$

ove α_1 rappresenta il limite superiore del rapporto $\frac{e}{\mathrm{E}}$ (§ 2). Quindi, posto $1 - \frac{\mathrm{V}_0}{\alpha_1} = p$:

$$\left| \frac{g_{n+1}(\mathrm{A})}{e(\mathrm{A})} \right| \leqq p \mu_n\,,$$

e per conseguenza, detto μ_{n+1} il massimo valore assoluto di $\frac{g_{n+1}}{e}$:

$$\mu_{n+1} \leqq p \mu_n\,. \tag{12}$$

Ora la costante p è positiva, come risulta da questa stessa formula: ed è minore dell'unità: dunque μ_n tende a zero col crescere di n; perciò tenderà a zero, in tutti i punti di σ, il rapporto $\frac{g_n}{e}$, e quindi ancora g_n.

Resta così dimostrata la formula (11), e per conseguenza la (7).

6. Veniamo ora al problema dell'induzione magnetica. Come caso particolare, otterremo la soluzione dell'equazione (2).

Lo spazio S sia occupato da un corpo capace di magnetizzarsi, e si trovi in presenza di date masse magnetiche. Sia ψ il loro potenziale. Proponiamoci di determinare il potenziale φ del magnetismo indotto.

Esso deve presentare tutti i caratteri del potenziale di una massa distribuita con continuità sulla superficie σ del corpo, e in ogni punto A di σ verificare l'equazione:

$$\mu\left(\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right)_A + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial n'}\right)_A = (1-\mu)\left(\frac{\partial\psi}{\partial n}\right)_A,$$

ove n denota la normale interna, n' la normale esterna, μ la *permeabilità magnetica* del corpo, che riteniamo costante.

Ponendo:

$$a = \frac{\mu - 1}{\mu + 1},$$

l'equazione precedente si potrà scrivere:

$$(1+a)\left(\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right)_A + (1-a)\left(\frac{\partial\varphi}{\partial n'}\right)_A = -2a\left(\frac{\partial\psi}{\partial n}\right)_A. \tag{13}$$

Se consideriamo φ come il potenziale di una massa distribuita sulla superficie σ con densità h avremo:

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right)_A = -2\pi h(A) + 2\pi\int_\sigma Vh\,d\sigma\,,\quad \left(\frac{\partial\varphi}{\partial n'}\right)_A = -2\pi h(A) - 2\pi\int_\sigma Vh\,d\sigma;$$

onde, sostituendo nell'equazione (13), a $\left(\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right)_A$ e $\left(\frac{\partial\varphi}{\partial n'}\right)_A$, queste loro espressioni, e risolvendo rispetto ad $h(A)$, otteremo l'equazione funzionale:

$$h(A) = a\left\{\int_\sigma Vh\,d\sigma + \frac{1}{2\pi}\left(\frac{\partial\psi}{\partial n}\right)_A\right\}, \tag{14}$$

che deve essere verificata dalla funzione h.

Per ottenere h, poniamo $g = \frac{1}{2\pi}\frac{\partial\psi}{\partial n}$, e costruiamo successivamente le funzioni g_1, g_2, ecc., mediante la formola (10).

La condizione $\int_\sigma g\,d\sigma = 0$ è soddisfatta, giacchè $\int_\sigma \frac{\partial\psi}{\partial n}\,d\sigma = 0$, ψ essendo il potenziale di masse esterne. Varrà per conseguenza la formula (12). Da ciò segue che la serie $\sum_0^\infty \frac{g_n}{e}$ è uniformemente convergente. Lo stesso

avverrà della serie $\sum_0^\infty g_n$, e, a maggior ragione, della serie $\sum_0^\infty a^{n+1} g_n$: infatti la permeabilità magnetica μ è sempre positiva, quindi la costante a sarà, in valore assoluto, minore dell'unità.

Pongasi allora:

$$h = \sum_0^\infty a^{n+1} g_n . \qquad \left(g_0 = g = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial \psi}{\partial n}\right)$$

Tenendo conto della formula (10), si riconosce immediatamente che la funzione h, così espressa, verifica l'equazione (14) [1].

7. Se facciamo $a = 1$, l'equazione (14) si riduce alla (2), la quale sarà perciò verificata se si pone $h = \sum_0^\infty g_n$ [2].

Si avverta che essendo, per qualunque valore di n, $\int_\sigma g_n \, d\sigma = 0$, sarà anche $\int_\sigma h \, d\sigma = 0$. Avremo dunque risoluta l'equazione (2) nell'ipotesi che il conduttore non contenga alcuna carica. Se esso contiene una carica E, dovremo aggiungere ad h la densità e corrispondente alla distribuzione naturale di detta carica.

Matematica. — *Sulla rappresentazione in modo conforme-coniugato di due superficie di rotazione l'una sull'altra.* Nota del dott. Ubaldo Barbieri, presentata dal Corrispondente G. Castelnuovo.

In relazione a quanto fu esposto nella Nota precedente, proponiamoci, data una superficie S_1 di rotazione, di determinare un'altra superficie S_2, eziandio di rotazione, su cui S_1 sia rappresentabile in modo conforme-coniugato.

Indicando con

$$z = f(r_1)$$
$$z = \varphi(r_2)$$

le equazioni delle curve meridiane della prima e seconda superficie rispettivamente; con

$$\begin{cases} r_1 = \text{cost} \\ \theta_1 = \text{cost} \end{cases} \qquad \begin{cases} r_2 = \text{cost} \\ \theta_2 = \text{cost} \end{cases}$$

[1] Cfr. col metodo del Beer, che può vedersi nelle *Leçons sur l'Électricité et le Magnétisme* del Duhem.

[2] V. Robin, Nota cit.

le equazioni dei paralleli e dei meridiani su di esse, gli elementi lineari delle due superficie assumeranno, com'è noto, la forma seguente

$$(1)\qquad \begin{cases} ds_1^2 = (1+f'^2)\,dr_1^2 + r_1^2\,d\theta_1^2 \\ ds_2^2 = (1+\varphi'^2)\,dr_2^2 + r_2^2\,d\theta_2^2 . \end{cases}$$

Se vogliamo che la rappresentazione conservi i sistemi coniugati, è noto che, indicando con D_1, D_1'' ; D_2, D_2'' i coefficienti delle due seconde forme fondamentali, rispettivamente per la prima e seconda superficie, si dovrà avere l'uguaglianza

$$\frac{D_1}{D_1''} = \frac{D_2}{D_2''} .$$

Servendoci delle espressioni delle coordinate cartesiane x, y, z dei punti delle due superficie, in funzione delle coordinate curvilinee r e θ, sarà facile ricavare

$$\frac{D_1}{D_1''} = \frac{f''}{r_1 f'} \ , \quad \frac{D_2}{D_2''} = \frac{\varphi''}{r_2 \varphi'} \ ,$$

onde l'uguaglianza precedente diviene

$$(2)\qquad \frac{f''}{r_1 f'} = \frac{\varphi''}{r_2 \varphi'} .$$

Ciò premesso, pongasi

$$(3)\qquad \begin{cases} d\varrho_1 = \dfrac{\sqrt{1+f'^2}}{r_1}\,dr_1 \\ d\varrho_2 = \dfrac{\sqrt{1+\varphi'^2}}{r_2}\,dr_2 \, ; \end{cases}$$

saranno allora ϱ_1, θ_1 , ϱ_2, θ_2 i parametri isometrici sulle due superficie, e gli elementi lineari (1) ridotti alla forma isoterma-isometrica, diverranno

$$(4)\qquad \begin{cases} ds_1^2 = r_1^2(\varrho_1)\ (d\varrho_1^2 + d\theta_1^2) \\ ds_2^2 = r_2^2(\varrho_2)\ (d\varrho_2^2 + d\theta_2^2) . \end{cases}$$

Se la rappresentazione di S_1 su S_2 deve essere altresì conforme, il modo più generale di ottemperarvi, consiste, com'è noto, nel porre

$$(5)\qquad \varrho_1 + i\,\theta_1 = f(\varrho_2 + i\,\theta_2) .$$

Ora, tenuto conto che la (2) stabilisce una relazione fra r_1 ed r_2, ossia, per le (3), un legame fra ϱ_1 e ϱ_2, soddisferemo alla precedente relazione (5) ponendo

$$\begin{cases} \varrho_1 = c\varrho_2 \\ \theta_1 = c\theta_2 . \end{cases}$$

Dalla prima si ricava

$$d\varrho_1 = c\,d\varrho_2 ,$$

e per le (3)

$$\frac{\sqrt{1+f'^2}}{r_1}\,dr_1 = c\,\frac{\sqrt{1+\varphi'^2}}{r_2}\,dr_2 , \tag{6}$$

equazione che dovrà essere soddisfatta se si vuole che la rappresentazione di S_1 su S_2 sia conforme.

Riassumendo, la rappresentazione in modo conforme-coniugato della superficie di rotazione S_1 sull'altra S_2, ci sarà, dunque, definita dalle due equazioni

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{\sqrt{1+f'^2}}{r_1}\,dr_1 = c\,\dfrac{\sqrt{1+\varphi'^2}}{r_2}\,dr_2 \\ \dfrac{f''}{r_1 f'} = \dfrac{\varphi''}{r_2 \varphi'} . \end{array}\right. \tag{7}$$

Tenuto conto della proporzionalità fra gli elementi delle due prime forme fondamentali, per essere la rappresentazione conforme, la seconda di queste due equazioni si potrà porre sotto la forma

$$\frac{r_1 f''}{f'(1+f'^2)} = \frac{r_2 \varphi''}{\varphi'(1+\varphi'^2)} ,$$

dalla quale, tenuto conto della prima, sarà facile dedurre

$$\frac{\varphi''\,dr_2}{\varphi'\sqrt{1+\varphi'^2}} = \frac{1}{c}\,\frac{f''\,dr_1}{f'\sqrt{1+f'^2}} ;$$

e da questa, essendo

$$\int \frac{X''\,dx}{X'\sqrt{1+X'^2}} = -\log\left\{\frac{1}{X'}+\sqrt{1+\frac{1}{X'^2}}\right\} - \log A ,$$

ricaveremo

$$\frac{1}{\varphi'}+\sqrt{\frac{1}{\varphi'^2}+1} = A\left\{\frac{1}{f'}+\sqrt{\frac{1}{f'^2}+1}\right\}^{\frac{1}{c}} ,$$

con A e c costanti arbitrarie.

Eseguendo, quindi, un'integrazione nella prima equazione delle (7), potremo allora a detto sistema (7) sostituire il seguente

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{1}{\varphi'}+\sqrt{\dfrac{1}{\varphi'^2}+1} = A\left\{\dfrac{1}{f'}+\sqrt{\dfrac{1}{f'^2}+1}\right\}^{\frac{1}{c}} \\ c\log r_2 = \displaystyle\int \frac{dr_1}{r_1}\,\frac{\sqrt{1+f'^2}}{\sqrt{1+\varphi'^2}} , \end{array}\right. \tag{8}$$

intendendo sostituito nella seconda di queste equazioni a φ' il suo valore in funzione di r_1:

(9) $$\varphi'(r_2) = \mathrm{F}(r_1)$$

dato dalla prima.

La seconda delle (8), dandoci

(10) $$r_2 = \theta(r_1),$$

ci fornisce la corrispondenza fra le due superficie, acciò la rappresentazione sia conforme-coniugata; mentre se nella (9) sostituiremo per r_1 il suo valore in funzione di r_2, dato dalla (10), potremo con quadrature ricavarci il valore di $\varphi(r_2)$, che definisce la curva meridiana della seconda superficie S_2, che volevamo determinare.

Peraltro, in luogo di eseguire la sostituzione diretta, è più semplice porre

$$\frac{1}{f'} + \sqrt{\frac{1}{f'^2} + 1} = \lambda_1 \quad \text{da cui} \quad \sqrt{1 + f'^2} = \frac{\lambda_1^2 + 1}{\lambda_1^2 - 1}$$

$$\frac{1}{\varphi'} + \sqrt{\frac{1}{\varphi'^2} + 1} = \lambda_2 \quad \text{»} \quad \sqrt{1 + \varphi'^2} = \frac{\lambda_2^2 + 1}{\lambda_2^2 - 1}:$$

ed allora il sistema (8) diviene

$$\begin{cases} \lambda_2 = \mathrm{A}\lambda_1^{\frac{1}{c}} \\ c \log r_2 = \displaystyle\int \frac{\dfrac{\lambda_1^2+1}{\lambda_1^2-1}}{\dfrac{\lambda_2^2+1}{\lambda_2^2-1}} \frac{dr_1}{r_1} \end{cases}$$

dove λ_1 è funzione nota di r_1.

Sostituendo il valore di λ_2 dato dalla prima equazione nella seconda, questa diviene la relazione fra r_2 ed r_1 che darà la corrispondenza fra le due superficie.

Da essa si vede che se si assume $c = 1$, $\mathrm{A} = 1$, si ha sempre

$$\log r_2 = \log r_1 + \log \varepsilon;$$

lo stesso accade per $\mathrm{A} = 1$, e $c = -1$; e le due superficie non differiranno fra loro.

Ma se $c \neq \pm 1$, o $\mathrm{A} \neq \pm 1$, allora la relazione fra r_2 ed r_1 diviene tale che la seconda superficie risulterà distinta dalla prima.

Geometria. — *Sui gruppi di proiettività.* Nota di GUIDO FUBINI, presentata dal Socio L. BIANCHI.

1. In una mia Memoria [1] ho dimostrato che, se un gruppo discontinuo di collineazioni reali (immaginarie) lascia fissa una forma quadratica (Hermitiana) di tipo ellittico o iperbolico, esso è propriamente discontinuo: ciò che ha portato a svariate applicazioni di tali gruppi a problemi aritmetici e funzionali. Qui per la prima volta io tratterò i gruppi *generali* di proiettività, lascino, o no, essi fissi una forma quadratica o Hermitiana.

Lo sviluppo delle idee di questa Nota deve essere lasciato a future ricerche, che si presentano non troppo difficili. Per brevità mi occuperò qui solo di proiettività reali: le proiettività immaginarie si studiano, sostituendo nel seguente teorema forme Hermitiane a forme quadratiche; per essere più semplice parlerò solo di forme ternarie: il metodo è però generale.

2. Il teorema fondamentale è il seguente:

Un gruppo discontinuo G *di proiettività reali* P *a determinante* $+1$ *nelle variabili omogenee* x_1, x_2, x_3, *coordinate in un piano* π, *è propriamente discontinuo in una regione* R *di uno spazio* S_5 *a* 5 *dimensioni. Lo spazio* S_5 *non è che il piano* π *considerato come luogo di coniche* $\Sigma a_{ik} x_i x_k = 0$ *a coefficienti reali, ossia è quello spazio, in cui le* a_{ik} *sono coordinate reali omogenee (e in cui* G *opera pure in modo proiettivo). La regione* R *di* S_5 *è quella che corrisponde a forme* F *definite (elissi immaginarie a coefficienti reali di* π*) non degeneri.*

DIM. Una proiettività P, ridotta a forma canonica, è di uno dei tipi seguenti:

$$\text{(I)}\quad x'_i = \varrho_i x_i \quad (i = 1, 2, 3) \quad (\varrho_i \text{ costanti reali; } \varrho_1 \varrho_2 \varrho_3 = 1)$$

$$\text{(II)}\quad x'_1 = \varrho_1 x_1 \quad x'_2 = \varrho_2(\cos\theta x_2 - \operatorname{sen}\theta x_3) \quad x'_3 = \varrho_2(\cos\theta x_3 + \operatorname{sen}\theta x_2) \quad (\varrho_1 \varrho_2^2 = 1)$$

$$\text{(III)}\quad x'_1 = \varrho_1(x_1 + x_2) \quad x'_2 = \varrho_1 x_2 \quad x'_3 = \varrho_2 x_3 \quad (\varrho_1^2 \varrho_2 = 1)$$

$$\text{(IV)}\quad x'_1 = x_1 + x_2 \quad x'_2 = x_2 + x_3 \quad x'_3 = x_3 .$$

Ora, ricordando che per una forma F definita non degenere le quantità a_{11}, a_{22}, a_{33} sono sempre differenti da zero, si riconosce tosto che se una tale forma può essere portata dalla P in una forma infinitamente vicina, allora P è del tipo (I) o del tipo (II). (Ricordiamo che F è rappresentata da un punto, che supponiamo a distanza finita dal contorno di R). Se la P è del (I) tipo, devono essere tutte le ϱ pochissimo differenti da $+1$ (caso da

[1] *Sulle forme quadratule ed Hermitiane*, ecc. Atti dell'Accademia Gioenia, 1904.

escludersi, perchè P sarebbe allora infinitesima e G, contro l'ipotesi, non sarebbe discontinuo) oppure una di esse, p. es. ϱ_1, deve essere pochissimo differente da $+1$, mentre ϱ_2, ϱ_3 differirebbero di pochissimo da -1. La P^2 in quest'ultimo caso sarebbe infinitesima (ciò ch'è assurdo, perchè G è supposto discontinuo) a meno che non fosse proprio $\varrho_1 = 1, \varrho_2 = \varrho_3 = -1$. Se la P è del (II) tipo si riconosce tosto (con ragionamenti analoghi a quelli di Fricke *Automorphe Functionen*, pag. 97) che, se nessuna potenza di P è infinitesima, deve essere $\varrho_1 = 1$, e θ razionale con 2π. Le uniche proiettività P di G che possono portare una F in una forma infinitamente vicina sono perciò proiettività di uno dei tipi seguenti:

$$(P_1) \qquad x'_1 = x_1 \quad x'_2 = -x_2 \quad x'_3 = -x_3$$
$$(P_2) \qquad x'_1 = x_1 \quad x'_2 = \cos\theta\, x_2 - \operatorname{sen}\theta\, x_3 \quad x'_3 = \cos\theta\, x_3 + \operatorname{sen}\theta\, x_2 .$$

Ora P_1, P_2 lasciano fisse rispettivamente le forme:

$$(F_1) \qquad l x_1^2 + m x_2^2 + n x_3^2 + 2 p x_2 x_3$$
$$(F_2) \qquad l x_1^2 + m(x_2^2 + x_3^2)$$

dove l, m, n, p sono costanti qualunque, legati dalla sola condizione che F_1 (F_2) sia definita. Il sistema delle (F_1) uno è spazio a 3 dimensioni S_3 in S_5; il sistema delle (F_2) è una retta S_1 in S_5; come rivela un facile calcolo le uniche forme F (gli unici punti di R) che P_1 o P_2 portano in forme (in punti) infinitamente vicini sono quelle (quelli) che sono infinitamente vicine a una delle forme F_1 o F_2 (vicini allo S_3 o S_1 assiale della considerata trasformazione). Di più notiamo che dato lo spazio assiale S_3 o S_1, la P_1 o la P_2 sono determinate a meno al più dell'angolo θ. Ora, se G fosse in R impropriamente discontinuo, vicino a ogni punto di R passerebbe uno di questi S_1 o di questi S_3; in una regione di R esisterebbero almeno due di questi S_1 o S_3 infinitamente vicini; siano U, V le corrispondenti trasformazioni; le $U^{-1}VU$ e la V sarebbero trasformazioni (simili) con spazî assiali *distinti*, ma infinitamente vicini. La $U^{-1}VUV^{-1}$ sarebbe perciò infinitesima, senza però ridursi all'identità. Il gruppo G, contenendo trasformazioni infinitesime, non sarebbe discontinuo, contro l'ipotesi.

L'importanza di questo teorema e dell'analogo per proiettività complesse (cfr. § 1) consiste in questo, che esso dà uno spazio, in cui un gruppo *discontinuo qualunque* è impropriamente discontinuo, e perciò *possiede un campo fondamentale* H. Per la ricerca dei campi fondamentali è, come ho dimostrato nella Memoria citata, assai importante l'introduzione di metriche ossia di un invariante (distanza) di 2 punti. Anche nel nostro caso 2 punti di S_5 (due coniche di π) hanno, com'è ben noto, non uno, ma due invarianti distinti rispetto a ogni proiettività di π; il vedere quale possa essere l'im-

portanza di tali invarianti nella ricerca effettiva dei campi fondamentali, deve essere lasciato a future ricerche.

3. Accennerò ora, come i risultati precedenti, diano senz'altro il mezzo di risolvere le due questioni *fondamentali*:

I. Quando mai G opererà in modo propriamente discontinuo sulle $\frac{x_1}{x_3}, \frac{x_2}{x_3}$, considerate come variabili complesse, e si potrà perciò parlare di funzioni delle $\frac{x_1}{x_3}, \frac{x_2}{x_3}$ invarianti per G (automorfe)?

II. Come si possono applicare i risultati precedenti alla teoria aritmetica delle forme quadriche di tipo iperbolico?

Ad entrambe le domande si risponde con uno stesso artificio.

Consideriamo il piano π come luogo di rette ξ_1, ξ_2, ξ_3 e il gruppo G' (correlativo di G) nelle variabili ξ. Pensiamo a G', al solito, come operante sulle forme F' quadriche $\Sigma\beta_{ik}\xi_i\xi_k$ e indichiamo ancora con S, R lo spazio delle β_{ik} e quella regione di esso che corrisponde a forme definite. La F', se degenere, si sdoppia in due punti immaginarî coniugati; lo studiare come G opera sulle variabili complesse $\frac{x_1}{x_3}, \frac{x_2}{x_3}$ corrisponde perciò a studiare come G' opera sulle coniche degeneri. Costruito perciò un poliedro H' fondamentale per G' in S avremo:

Il gruppo G *è propriamente discontinuo nelle variabili complesse* $\frac{x_1}{x_3}, \frac{x_2}{x_3}$ *e può servire alla costruzione di funzioni automorfe, allora e allora soltanto che* G' *opera in modo propriamente discontinuo sulle forme quadriche degeneri, ossia quando* H' *ha tra le sue faccie un pezzo della superficie* $(\beta_{ik}) = 0$. Indico con (β_{ik}) il determinante delle β. Sia ora $\Sigma a_{ik}x_ix_k$ una forma iperbolica in coordinate di punti. Sarà $\Sigma a_{ik}\beta_{ik}$ un invariante per G e G'; la F è determinata, appena sia dato in S l'iperpiano I definito da $\Sigma a_{ik}\beta_{ik} = 0$ (dove β_{ik} si intendono come coordinate correnti). E la F si potrà dire ridotta, se I taglia H': ne discende tosto che ogni forma F è equivalente almeno a una ridotta; di più le regioni di I interne ai poliedri fondamentali contigui ad H' si potranno con una trasformazione di G' portare entro H'; essi determineranno così nuove forme ridotte, che diremo contigue alla forma ridotta iniziale. Le proiettività, lascianti fissa la F, corrisponderanno a proiettività di S, lascianti fisso l'iperpiano I ecc. Come si vede dunque, anche la teoria delle forme di tipo iperbolico rientra nella nostra teoria generale ed è completamente analoga alla teoria di Klein per le forme di Gauss.

Oss. I^a. Il fatto che i gruppi proiettivi su 2 variabili omogenee conducano precisamente a gruppi lascianti fissa una forma quadratica risulta ora evidente dal fatto che il discriminante (β_{ik}) di una forma quadratica o

Hermitiana in 2 variabili è di 2° grado nei coefficienti della forma. Nel nostro caso la $(\beta_{ik}) = 0$ è di 3° grado; è perciò interessante lo studio diretto delle proiettività lascianti fissa una forma di 3° grado o di grado più elevato: Dopo la presentazione della presente nota io sono giunto al seguente teorema: *Un gruppo reale proiettivo, che lascia fissa una varietà* V, *e senza trasformazioni infinitesime è propriamente discontinuo in quella regione (se esiste) i cui punti sono interni alla propria quadrica polare rispetto a* V; un teorema analogo vale per gruppi complessi, e per i sistemi di varietà; da questo teorema si possono dedurre di nuovo i precedenti risultati.

Oss. II^a^. Per quanto, come ho detto nel § 1, la teoria delle proiettività complesse si possa trattare direttamente in modo analogo, pure osserverò che scindendo ogni variabile nella parte reale e nella immaginaria, il loro studio può (*in un certo senso*) rientrare nello studio delle proiettività reali; è pure ben chiaro che queste ultime sono caso particolare di proiettività complesse. Così p. es. le collineazioni reali trasformanti in sè una forma quadratica reale $\Sigma a_{ik} x_i x_k$ sono caso particolare delle collineazioni generali trasformanti in sè la forma Hermitiana $\frac{1}{2} \Sigma a_{ik}(x_i x_k^0 + x_k x_i^0)$, dove le x_i^0 sono le variabili immaginarie coniugate delle x_i.

Fisica. — *Ricerche ed esperienze di telefonia elettrica senza filo.* Nota preliminare di Quirino Majorana, presentata dal Socio P. Blaserna.

Subito dopo l'invenzione della telegrafia elettrica senza filo, era naturale che il desiderio di poter trasmettere anche la parola, mediante l'uso di rapide perturbazioni od oscillazioni elettriche si facesse sentire. Il problema si presentava abbastanza seducente, anche perchè l'apparato ricevente di un possibile *telefono elettrico senza filo*, non doveva essere più studiato; il rivelatore o detector magnetico di Marconi, o i coherer a decoesione spontanea molto probabilmente si sarebbero prestati a riprodurre i suoni o le parole trasmessi mediante onde elettromagnetiche di variabile intensità.

Molte volte fu annunziato dalla stampa la realizzazione di un simile dispositivo, ma a me non consta che serie esperienze sieno state sinora eseguite, seguendo il concetto suesposto.

Chi comincia a studiare questo problema, crede forse alla necessità di produrre *onde elettromagnetiche persistenti* di lunghezza paragonabile a quelle adoperate in telegrafia senza filo. È perciò che taluno ha proposto di servirsi delle rapide oscillazioni date da un arco cantante, cercando di aggiungere al circuito vibrante di esso, altro circuito aperto destinato a disperdere energia nel libero spazio e nel suolo. Ma la piccolezza dell'energia disponibile nel circuito Duddel (anche se questo è posto in vibrazione dalla

lampada Hewitt), dipendente principalmente dalle piccole differenze di potenziale in giuoco, non credo abbia permesso risultati pratici. È dunque difficile sperare, allo stato attuale della scienza, la realizzazione diun telefono senza filo a mezzo di onde elettromagnetiche persistenti, di grande lunghezza.

Da più di un anno ho preso a studiare il problema, scartando sin dal principio tale via, e riassumo in questa Nota i risultati principali delle mie esperienze, riservandomi, non appena mi sarà possibile, di fornire più ampie spiegazioni su di essi. Ecco intanto il principio su cui si basano le attuali ricerche:

Tra le palline di uno spinterometro scocchi una serie di scintille ininterrottamente. Una delle palline è unita al suolo, l'altra con un'antenna irradiante; abbiamo così realizzata una stazione Marconi del tipo più primitivo. Ad una certa distanza un *detector*, fornito anch'esso di antenna e di comunicazione col suolo, permette di ascoltare il rapido succedersi delle scintille con tutte le particolarità. Si acceleri la produzione delle scintille alla stazione trasmittente; al rivelatore finiremo per avere la percezione del suono corrispondente alla frequenza di quelle scintille. Che realmente il detector possa seguire anche lo svolgersi di suoni relativamente alti, possiamo convincercene subito montando così la stazione trasmittente. Un corista elettromagnetico in azione, è connesso sul tratto della piccola scintilla dovuta all'extracorrente di apertura della sua bobina, con un'antenna di qualche metro posta fuori della finestra, e con la tubulatura del gas. Orbene un detector posto anche alla distanza di alcune stanze o piani dell'edificio in cui si esperimenta, permette di ascoltare la esatta riproduzione del suono del corista, qualunque ne sia l'altezza. Mediante uno dei metodi che sono descritti in seguito, accresciamo il numero delle scintille nell'unità di tempo al di là del limite permesso con l'uso del corista elettromagnetico. Quando quel numero è di circa 10000 a 1″, non si sente più al detector il fischio o sibilo corrispondente all'altezza così elevata, ma solo un crepitio irregolare dovuto a qualche scintilla più o meno intensa delle altre. La spiegazione di tal fatto può esser la seguente: o la depressione elementare del ciclo di isteresi del ferro del detector, dovuta a ciascuna scintilla, provoca correnti indotte nel circuito telefonico troppo deboli, o il telefono, a causa della sua inerzia elettrica e meccanica, è incapace di seguire vibrazioni così rapide.

È noto ora che la parola articolata è accompagnata talvolta da suoni o sibili il cui periodo può essere anche di 1/15000 di 1″; ma queste delicatissime sfumature della voce umana non arrivano al ricevitore di un ordinario apparato telefonico; tanto è ciò vero che la lettera *s* non viene mai percepita. Ciò non toglie che la riproduzione telefonica della viva voce sia praticamente perfetta. Diremo dunque che tutti quei congegni destinati alla trasmissione o riproduzione indiretta della parola (telefono, fotofono, fono-

grafo ecc.) dànno risultati pratici soddisfacenti, pur non essendo impressionati dalle sfumature acustiche inferiori a 1/10000 di 1″ circa.

Ritornando al nostro oscillatore che fornisce 10000 scintille al 1″, supponiamo di aver trovato un mezzo per far variare l'intensità, o la differenza di potenziale propria di ciascuna scintilla. Supponiamo p. e. di poter raccorciare o allungare a volontà la distanza tra le palline dello spinterometro, lasciando inalterato il numero delle scintille nell'unità di tempo. Questi raccorciamenti e allungamenti successivi siano causati da una vibrazione sonora che investa un congegno collegato con una delle palline dello spinterometro; l'altra pallina rimanga rigorosamente ferma. Esaminando con uno specchio, girante intorno ad un asse parallelo alle scintille, la rapida successione delle scariche, potremo allora veder queste svolgersi con i loro estremi appoggiati, anzichè su due rette parallele, su una retta (pallina ferma) e una linea sinuosa (pallina mobile) raffigurante la vibrazione sonora. È chiaro che l'antenna sotto l'azione di queste scariche di variabile intensità, irradia nello spazio energia che, fra gli altri, ha anche il periodo del suono prodotto davanti lo spinterometro. Il detector riproduce allora questo suono, ed è da sperare che anche la parola articolata possa venire trasmessa.

Seguendo dunque questo ordine di idee, si tratta di risolvere successivamente due distinti problemi: *generare* la rapida successione di scintille; *modularne* indi la intensità od altro carattere, in guisa che l'energia irradiata oscilli anche col periodo e con l'ampiezza dei variabili e complicati suoni da trasmettere.

Vari modi di produzione delle scintille.

a) Una macchina elettrostatica a 38 dischi, capace di fornire ad ogni istante una notevole quantità di elettricità, è posta in comunicazione con lo spinterometro unito all'antenna e alla terra. L'antenna si protende nell'aria libera per circa dieci metri al disopra dell'edificio. Le palline dello spinterometro sono di circa 1 cm. di diametro, la loro distanza 2 mm. Si ha così una serie di scintille con la frequenza massima di 1/3000 di 1″.

b) Un rocchetto d'induzione capace di dare 15 cm. di scintilla, è fornito di speciale interruttore a mercurio. Questo liquido viene per forza centrifuga lanciato da un braccio girante, su di una periferia orizzontale sulla quale sono disposti 40 bicchierini di vetro, traversati al fondo da conduttori rilegati insieme. Il mercurio riempie i bicchierini, e la corrente è chiusa quando il getto entra su un bicchiere, interrotta fra un bicchiere e il successivo. Si arriva così a circa 4000 interruzioni al 1″. Se si dispone di corrente diretta a 150 volt, si possono avere scintille paragonabili per intensità a quelle ottenute in *a*); si ha il vantaggio della maggiore frequenza.

c) Un interruttore di Wehnelt a diaframma forato è stato costruito con diaframma di porcellana con un foro di 0,6 mm. Adoperando lo stesso

rocchetto e la stessa corrente primaria che in *b*), si ha una frequenza di 3 a 4000 scintille a 1″; ma la loro lunghezza scende al disotto del millimetro per l'aggiunta della capacità dell'antenna e della terra.

d) Era mio intendimento sperimentare anche con un alternatore Tesla ad alta frequenza; ne ho commissionato uno all'ing. Santarelli di Firenze, ma non ho avuto ancora il tempo di servirmene.

e) Il primario di un rocchetto di 40 cm. di scintilla è traversato dalla corrente alternata di città a 40 periodi completi per 1″ (diff. masima di potenziale 50 volt). Il secondario è congiunto al solito spinterometro. Per intensità al primario inferiori agli 8 ampère, tenendo le palline dello spinterometro a 3 mm. di distanza, si ha una serie di scintille che ripetono marcatamente il suono dellla corrente alternata; e per ciascun semiperiodo si hanno parecchie scintille. Il numero di queste va crescendo con l'intensità al primario. Se si va al di là degli 8 ampère, le scintille si fondono insieme o quasi, non essendo più possibile scinderle allo specchio girante. Ciò è conseguenza della notevole quantità di calore svolto nella scarica; l'aria resta permanentemente conduttrice anche per la presenza di vapori metallici e le masse elettriche si neutralizzano prima che abbiano raggiunta la differenza di potenziale necessaria per il passaggio delle scintille a freddo. Ma se si soffia violentemente sul tratto di scintilla, si osserva nuovamente la scissione delle scariche allo specchio girante. Queste sono notevolmente aumentate di numero nell'unità di tempo, e quando l'intensità al primario è di circa 24 ampère, per ogni semiperiodo della corrente alternata passano più di 100 scintille. È ovvio che tal numero dipende oltrechè dalla intensità al primario, dalla capacità dell'antenna e dalla lunghezza del tratto di scintilla. Ma è interessante avvertire che le scintille si susseguono con una certa regolarità, e quasi con equidistanza, meno che al passaggio da un semiperiodo al successivo; qui si ha solo un'interruzione nel fenomeno luminoso che, per le condizioni suaccennate, oscilla da 1/500 a 1/1000 di 1″. È conseguenza di questo speciale modo di succedersi delle scariche, che chi sta vicino allo spinterometro sente appena il basso suono della corrente alternata, mentre è notevolissimo un sibilo, non molto bene definito in altezza che corrisponde alle numerose scariche che avvengono nell'unità di tempo (circa 10.000 a 1″).

Per soffiare sulle scintille, si adopera indifferentemente bombole di aria compressa o di anidride carbonica liquida o vapore acqueo a 2 o 3 atmosfere.

Di questi cinque metodi, (*a*, *b*, *c*, *d*, *e*), quello che ha dato migliori risultati, dipendentemente dalla notevole quantità di energia impiegata, è l'ultimo, benchè in principio desse poco affidamento, a causa della presenza del periodo della corrente alternata.

Modulazione delle scintille.

f) Servendoci del dispositivo *a*, si sostituisca ad uno de bracci dello spinterometro, un delicato conduttore metallico, capace di vibrare con una ampiezza notevole. Se esso è legato p. e. ad una delle branche di un corista elettromagnetico, le scintille restano così modulate secondo il suono del corista. È da avvertirsi che quando esse sono più corte sono anche più fitte, restando costante la produzione di elettricità nell'unità di tempo da parte della macchina elettrostatica. Ma questa maggior frequenza non compensa la diminuzione di lunghezza nel riguardo dell'energia irradiata dall'antenna o raccolta dal detector, giacchè questo restituisce esattamente il suono del corista insieme a quello corrispondente alla frequenza media delle scintille della macchina.

Se il braccio vibrante dello spinterometro viene affidato a una leva mossa da una membrana vibrante, si può anche trasmettere il robusto suono di una canna d'organo, non la parola, essendo questa incapace di far vibrare sufficientemente la membrana ed essendo troppo piccolo il numero di 3000 scintille a 1″, fornite dalla macchina elettrostatica. Queste esperienze si possono ripetere servendosi solo di sorgenti elettriche di piccolissima potenza (*a*, *b*, *c*). È perciò impossibile far vibrare con una membrana il braccio dello spinterometro, se in questo scoccano le scintille fornite dalla corrente alternata (*e*). Qui essendo necessario soffiare energicamente, le delicate vibrazioni della leva portata dalla membrana verrebbero impedite.

g) Si può pensare a modulare le scintille servendosi di uno qualunque degli agenti che modificano il potenziale esplosivo. Così per l'azione della luce ultravioletta proveniente da un arco voltaico, la frequenza delle scintille ottenute con la macchina elettrostatica aumenta notelvolmente. Se la luce ultravioletta è periodica e il suo periodo corrisponde a un suono, si sente al detector questo suono. L'azione è piuttosto debole, nè si ottengono buoni risultati facendo variare l'intensità del fascio luminoso per le vibradi una membrana.

h) Ponendo sotto la serie delle scintille (*a*, *b*, *c*) una fiamma, il regime del passaggio delle scariche cambia. Se la fiamma pulsa (fiamma manometrica) si potrebbe sperare nella ripetizione del periodo di essa da parte delle scintille. Una prima prova dà risultato negativo, ma complicando notevolmente la disposizione, con l'adoperare parecchie anzichè una sola fiamma manometrica, poste in vibrazione da una sola capsula, si arriva alla riproduzione di qualche suono semplice, non della parola.

i) La connessione fra lo spinterometro e l'antenna è fatta attraverso una spira di filo di rame avvolgente un nucleo di fili di ferro dolce. Una seconda spira più fitta, è avvolta su questa e, se in essa s'invia una cor-

rente diretta, in guisa da magnetizzare il nucleo, il regime delle scintille (*a*, *b*, *c*) varia. Se la corrente è alternata si ode al detector, debolmente, il suono fondamentale di essa. Esperienze istituite inserendo la seconda spira in un circuito microfonico ordinario, non hanno dato risultati apprezzabili.

Tutte le esperienze che seguono sono state istituite servendosi delle scintille ottenute con la corrente alternata (*e*).

l) Si è detto della necessità di soffiare le scintille ottenute come in *e*, quando l'intensità al primario del rocchetto supera un certo limite. Se si rende il soffio intermittente, l'antenna irradia energia con corrispondente discontinuità; tantochè se il getto gassoso è interrotto periodicamente in guisa da rendere un suono come in una sirena, questo suono è ripetuto marcatamente al detector. L'esperienza riesce bene anche quando la distribuzione dei fori del disco girante che interrompe il getto è fatta con apparente irregolarità, onde sovrapporre più periodi vibratorî. Un accordo musicale di 4 suoni è così trasmesso dall'antenna con assoluta fedeltà.

m) Pensando all'esperienza precedente, si è subito indotti a studiare una disposizione tendente a far variare l'intensità di un getto gassoso sotto l'azione di una membrana vibrante. Delicatissime disposizioni, che spiegherò in pubblicazioni successive, mi hanno permesso di risolvere questo problema. Il getto gassoso pulsa così ripetendo già per suo conto i suoni prodotti dinanzi alla membrana; e *tale ripetizione è talvolta più intensa dei suoni originali*, specie se si adopera uno di quegli imbuti conici usati nei fonografi. Dirigendo il getto contro le scintille, si può ottenere la trasmissione di suoni semplici o d'accordi. La trasmissione della parola riesce in una guisa deficente giacchè al detector s'intende solo qualcosa d'incomprensibile ma che rassomiglia alla voce umana. Il difetto del metodo sta in ciò: che le scintille subiscono l'azione intermittente del soffio gassoso, ma non ne seguono i passaggi intermedi di intensità. Esse si sfioccano irregolarmente per un soffio un po' debole, e solo al di là di una certa violenza sono nettamente oscillatorie.

n) Ma il regime del passaggio delle scintille cambia anche se il getto gassoso pulsando, si mantiene sempre al di sopra del valore per cui le scariche si sfioccano, senza cioè mai annullarsi. La variabilità dell'azione sulle scintille è allora dovuta non più alla asportazione dell'atmosfera calda o ricca di vapori metallici del tratto di scintilla, ma al mutevole valore della pressione alla quale le scariche avvengono. Se dunque manteniamo il getto assai violento e lo facciamo pulsare senza mai annullarlo, è chiaro che le scintille debbono seguire tutte le sue modalità. Ma per un getto assai violento una membrana vibrante si mostra incapace di agire, specie se essa vibra sotto l'azione della parola.

Una corrente microfonica di notevole intensità è allora inviata in conveniente trasformatore; la corrente trasformata traversa un circuito leggerissimo

ed elastico, posto in un intenso campo magnetico, circuito che entra in vibrazione ripetendo con grande aumento di ampiezza le vibrazioni della membrana del microfono. Contro una parte del circuito mobile è diretto il getto gassoso, che stavolta può essere molto intenso. Le scintille restano fortemente impressionate dal getto, ma purtroppo vi sono tante trasformazioni in questo complicato meccanismo, che chi ascolta al detector non afferra ancora il senso delle parole pronunciate dinanzi al microfono.

o) Si deve principalmente ricercare la ragione del parziale insuccesso della precedente esperienza, nel periodo proprio delle vibrazioni meccaniche del circuito mobile nel campo magnetico. Sostituiamo al circuito solido elastico un getto conduttore di mercurio; esso entra in vibrazione e gli spostamenti sono talvolta assai notevoli. Facciamo scoccare le scintille tra un conduttore fisso e il getto di mercurio e contemporaneamente soffiamole permanentemente.

In conseguenza delle vibrazioni del getto di mercurio, la lunghezza delle scintille è variabile, e se tutto è ben disposto al detector arriva distintamente qualcuna delle parole pronunziate dinanzi al microfono.

Lavorando in questo ordine di idee, sono riuscito a perfezionare la indicata disposizione, come risulterà da ulteriori pubblicazioni, tantochè *al detector ho potuto ottenere un'esatta e completamente comprensibile riproduzione della parola, a mezzo delle pulsazioni elettriche dell'antenna.*

La distanza tra la stazione trasmittente e la ricevente era la massima disponibile nell'edificio in cui si è sperimentato; attraverso tutti i muri dell'Istituto fisico di Roma la parola era nettamente percepibile.

Notisi che mentre l'antenna irradiante era posta fuori dell'edificio, potevasi nettamente ascoltare al telefono del detector, stando completamente chiusi nel corpo dell'edificio, come per esempio nelle cantine; l'antenna ricevente era un pezzo di filo di circa un metro.

Tali condizioni mi permettono di affermare, per la pratica da me già acquistata in fatto di recezioni radiotelegrafiche, che qualora si fosse sperimentato all'aria aperta, fornendo il detector di antenna libera simile a quella della stazione trasmittente *la portata della detta trasmissione telefonica senza filo, sarebbe stata indubbiamente di qualche chilometro.*

p) Comunque verrà perfezionata la disposizione precedente, essa non sarà mai scevra d'inconvenienti. Principalissimo tra questi l'uso di una vena liquida di mercurio che, sotto l'azione di scintille e di un getto gassoso, restituisce il metallo in uno stato inadatto a successive esperienze. Per cui è mio intendimento risolvere il problema della modulazione delle scintille seguendo altro concetto.

Se allo spinterometro trasmittente, costituito da due rigidi bracci metallici, si sopprime la comunicazione col suolo o quella coll'antenna, la trasmissione a distanza di energia elettromagnetica, resta quasi completamente impedita.

E se si riuscisse a immaginare un artificio al fine di far variare la resistenza ohmica di una di quelle due comunicazioni, in corrispondenza delle vibrazioni di una membrana, avremmo a nostra disposizione un nuovo mezzo di trasmissione telefonica senza filo. In altri termini occorrerebbe trovare un *microfono* adatto alla modulazione non di una corrente a basso potenziale, come si fa già ordinariamente nella pratica, ma di scariche a potenziale elevato per le quali l' incertezza di contatto dei granelli di carbone di uno dei soliti microfoni sarebbe di nessun ostacolo.

È su questa via che sto ora lavorando e mi preme fin d'ora di accennare che ho ottenuto dei *nuovi tipi di microfono fondati sull' uso di conduttori elettrolitici, che sodisfanno ai bisogni della ordinaria telefonia a filo, forse meglio dei soliti microfoni a polvere.* Essi, pel principio su cui si basano, si scostano completamente da quelli già conosciuti e lasciano sperare di poterci fornire correnti telefoniche ad alta intensità, promettendo così di riuscire utilissimi oltrechè nel nuovo ramo della telefonia senza filo, nell'altro più vecchio e importante della telefonia ordinaria.

Terminerò ricordando che non mi sono per ora curato di studiare la *portata* massima delle descritte esperienze. Come ho detto, credo che essa sia attualmente di qualche chilometro, ma è da avvertire che si può notevolmente aumentare l'energia irradiata con l' uso di un trasformatore più razionale di quello che non sia un rocchetto di Ruhmkorff.

Del resto, pur rimanendo sempre dentro distanze più modeste di quelle raggiunte in radiotelegrafia, è ovvio che la radiotelefonia avrà tutti i difetti e tutti i vantaggi della prima. Se il problema della sintonia sarà dunque ben risoluto per la ordinaria telegrafia senza filo, avverrà lo stesso per la telefonia. Ed infatti anche qui si tratta di definire nettamente il periodo proprio di vibrazione elettrica, periodo contenuto più volte dentro il passaggio di una sola delle scintilline elementari. Ciò può ottenersi cominciando a sostituire il circuito di scarica sinora adoperato, con un sistema capace di oscillare con piccolo smorzamento elettrico. Di un secondo circuito aperto, risuonante col primo, farebbe parte l'antenna e la terra. Nella trasmissione dunque completa occorrerà distinguere:

1° il periodo elettrico delle scintille, dipendente dalla capacità, dalle autoinduzioni ecc. in giuoco;

2° la frequenza delle scintille dipendente dalla potenza impiegata al primario del trasformatore, dalla lunghezza delle scintille, dalla violenza del soffio gassoso, dalla capacità elettrica del circuito e poco dalle altre costanti elettriche;

3° il periodo della corrente alternata, periodo ingombrante, ma che può non nuocere molto alla bontà delle recezioni, specie se si studierà in seguito il modo di rendere il diagramma della corrente alternata impiegata, più brusco nei punti di variazione nulla;

4° il periodo variabile dei suoni o della parola da trasmettere, che è quello che più interessa.

Come si vede si tratta di un meccanismo molto complicato, ma i risultati già ottenuti fanno sperare che presto esso possa rendere utili servigi nella pratica.

Chimica. — *Sopra un nuovo metodo di distruzione delle sostanze organiche nelle analisi tossicologiche.* Nota di O. Gasparini [1], presentata dal Corrispondente L. Balbiano [2].

Fra tutti i procedimenti proposti per la distruzione delle sostanze organiche nelle analisi tossicologiche, i più hanno semplicemente un interesse storico, sia perchè non raggiungono che molto imperfettamente lo scopo, sia per le grandi precauzioni che bisogna avere.

I procedimenti finora più universalmente in uso sono quelli di Fresenius e Babo, e Marino-Zuco [3].

Il metodo di Fresenius e Babo in riassunto è il seguente: Gli organi vengono suddivisi meccanicamente, quindi impastati con acido cloridrico di data concentrazione, fino ad avere una poltiglia di giusta fluidezza. Questa poltiglia vien posta su capsula di porcellana o in un pallone, che poi si scalda a bagno-maria, e di tempo in tempo vi si proiettano circa due grammi per volta di clorato di potassio. Allorchè il liquido è divenuto giallo, si può dire che l'operazione è terminata. Gl'inconvenienti che offre questo metodo, che per tanti anni ha tenuto incontrastato il primo posto, non son pochi. Tra i principali vanno annoverati i seguenti: alcuni metalli formano col cloro delle combinazioni volatili, quindi è facile aver delle perdite. Inoltre, se per evitare queste perdite ci serviamo di apparecchi chiusi, la schiuma che si forma a ogni nuova aggiunta di clorato di potassio può esser di grave inconveniente. Si metta poi che non è escluso il caso in cui si possano avere esplosioni, e che la quantità di sali che occorre aggiungere per avere l'ossidazione non è indifferente, e può nuocere al risultato dell'analisi.

Le modificazioni proposte al metodo di Fresenius e Babo per cercar di perfezionarlo, non han di molto avvantaggiato il processo stesso.

Il metodo di Marino-Zuco ha dato migliori risultati. Com'è noto, il Marino-Zuco ricopre la sostanza con acido nitrico in un pallone, e poi fa passare una corrente di biossido d'azoto. Quindi scalda e mantiene il liquido

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico-fermaceutico e tossicologico della R. Università di Roma.

[2] Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. IV, fasc. 7°, 2° semestre 1888.

[3] Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 49, S. 308.

all'ebollizione, facendolo di quando in quando raffreddare, poi tornando a scaldare. Allorchè dallo strato superficiale dei grassi non si svolgono più bollicine, fa passare attraverso il liquido una corrente d'ossigeno o d'aria per completare le combustione.

Ora, perchè un metodo nuovo possa sostituire quelli in uso, deve soddisfare a queste due condizioni:

1° Che i risultati siano più esatti.

2° Che sia per quanto più è possibile eliminata l'attenzione e le manualità dell'operatore, e limitato l'uso di reattivi.

Il metodo che io propongo soddisfa a entrambe queste condizioni, e nel miglior modo desiderabile; sia perchè dà risultati con errori compresi nei limiti di errori ordinari di analisi o quasi, sia perchè è di una semplicità straordinaria e non importa che l'uso dell'acido nitrico. E siccome l'ossidazione si compie per azione della corrente elettrica, l'apparecchio, una volta regolato, come tutti in genere gli apparecchi che funzionano coll'elettricità, non ha più bisogno di alcuna cura. Si opera nel seguente modo:

La sostanza da sottoporre alla distruzione vien messa, allo stato in cui si trova, in un bicchiere a precipitazione abbastanza largo e alto (io ho usato bicchieri di cm. 20 di altezza e cm. 10 di diametro) e ricoperto di acido nitrico concentrato puro. Se la sostanza era stata in alcool, com'è il caso generale in cui si abbiano da analizzare le viscere sospette di avvelenamento, è bene scacciare per quanto è più possibile l'alcool, perchè l'acido nitrico in quelle condizioni agisce abbastanza violentemente e può far travasare il contenuto del bicchiere. Questo vien coperto da un grande vetro d'orologio, che porta due fori, a distanza di sei o sette centimetri fra di loro e posti simmetricamente. Per questi due fori passano due bacchette di vetro, all'estremità delle quali sono due lamine di platino, che servono da elettrodi. Naturalmente il filo che congiunge le lamine con l'esterno, passando nell'interno delle bacchette, dev'esser di platino, per impedire che, rompendosi quelle, un altro metallo venga a trovarsi in contatto dell'acido nitrico, e a inquinare quindi la sostanza da analizzare. Inoltre il filo deve essere di un certo spessore, acciocchè non si riscaldi molto al passaggio di una corrente d'intensità che può arrivare, volendo, fino a 8-10 Amp. Le lamine vanno piegate ad angolo retto con le bacchette, in modo che poi si trovino orizzontalmente e la loro forma e dimensione è varia. Io ho usato lamine quadrate, di cinque centimetri di lato. In caso eccezionale, si possono sostituire con un semplice filo a spirale. Si fissano le bacchette in modo che una lamina si trovi in fondo al recipiente, l'altra poco sotto la superficie dell'acido nitrico. È bene, prima di applicare la corrente elettrica, far subire alla sostanza un'ossidazione, facendola semplicemente stare in contatto dell'acido nitrico per delle ore e magari per qualche giorno, e ciò per evitare l'azione abbastanza violenta che si avrebbe se si applicasse subito la cor-

rente. Naturalmente, in casi d'urgenza, si procede subito, e allora la distruzione avviene rapidissima. Però in questo genere di analisi il tempo ha un valore molto relativo, quindi io consiglio di aspettare. La corrente di cui dobbiamo servirci dev'essere continua, altrimenti in corrente alternata un po' di platino passa in soluzione (1) e può alterare i risultati dell'analisi.

La direzione di essa è pressochè indifferente; però ho notato che per la distruzione dei grassi è più conveniente che il polo positivo si trovi superiormente, e quasi in contatto collo strato oleoso, che subito si forma alla superficie. L'intensità della corrente può variare da 2 a 10 Amp. e, com'è naturale, il tempo occorrente per la distruzione dipende, oltre che dalla quantità e natura della sostanza organica, anche dall'intensità di corrente. Però un'intensità media di 4-6 Amp. è quella che più si presta, evitando così un troppo riscaldamento dei fili di platino e del liquido. Perchè questo, appena incomincia il passaggio della corrente, si riscalda, e il calore agevola la distruzione. La forza elettromotrice è di 8 Volt.

Per quanto a me non sia mai accaduta una rottura del recipiente, nei numerosi casi in cui ho applicato il metodo, pure, per precauzione, è bene tener il bicchiere sopra una capsula di porcellana, acciocchè, specie in caso di perizia giudiziaria, rompendosi, non vada perduta l'analisi.

I fenomeni che si possono osservare al passaggio della corrente elettrica sono i seguenti:

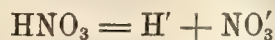
Il liquido si riscalda e alla superficie si formano quattro o cinque centimetri di schiuma; al polo negativo nessuno sviluppo di gas; al polo positivo un piccolo sviluppo. Il bicchiere si riempie di vapori nitrosi, ed è per questo che l'operazione va fatta in cappa chiusa, per impedire che i vapori stessi si spandano nell'ambiente. Poi la schiuma va man mano diminuendo, e alla superficie si forma uno strato oleoso. Il liquido, da giallo e denso che era, si fa sempre più di un color chiaro e trasparente, fino a diventar limpidissimo. Lo strato oleoso superficiale viene a poco a poco diminuendo fino a scomparire del tutto, insistendo, specie se si ha cura che l'anodo con una faccia sia quasi in contatto con esso. Del resto, questo straterello di grasso che a temperatura ordinaria è solido e bianchissimo, non influisce affatto sui risultati dall'analisi, perchè con acqua acidulata per acido nitrico si può avere un lavaggio completo, scaldando ogni volta e agitando, poi lasciando raffreddare e filtrando per decantazione. Allorchè lo strato oleoso è molto ridotto, e il liquido è diventato limpidissimo e azzurrognolo, l'operazione può dirsi compiuta. La durata di questa dipende, come ho detto, dalla quantità della sostanza, e dalla intensità di corrente. Può durare poche ore, come pure due o tre giorni e più, se si vuol insistere nella distruzione completa

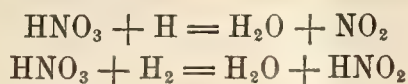
(1) R. Ruer, *Ueber die elektrolytische Auflösung von Platin mittels Wechselströmen.* Zeitschrift f. phys. Chemie, XLIV, 81.

dei grassi. Però in tutto questo tempo l'operatore non deve mai occuparsi dell'apparecchio, salvo che per notare l'intensità della corrente (l'amperometro non va tenuto sotto la cappa!) e per aggiungere acido nitrico, qualora si fosse ridotto. Come si vede dunque le manualità e le precauzioni dell'operatore son ridotte al minimo desiderabile, giacchè l'apparecchio può funzionare anche di notte, senza alcun pericolo.

Una volta compiuta la distruzione, si separa per filtrazione a freddo il liquido dallo strato grasso, che vien lavato come ho detto precedentemente e le acque di lavaggio aggiunte alla soluzione, e con questa evaporate a bagno maria, su capsula di porcellana. Se prima di arrivare a secco lasciamo raffreddare, cristallizza una piccola quantità di sostanza organica ossidabilissima col calore, tanto che, evaporando, in massima parte si decompone. Questa sostanza è solubile in acqua e non influisce affatto sui risultati dell'analisi, e al gruppo dell'acido solfidrico precipitano solo tracce di sostanza organica. In ogni modo, se dopo evaporato per quanto più è possibile, si riprende con un po' d'acido nitrico e si risottopone la soluzione all'elettrolisi in un piccolo apparecchio, questa sostanza organica finisce col distruggersi del tutto, e si ha una soluzione perfettamente incolora, che non dà nessun precipitato con l'acido solfidrico.

Il metodo, in confronto di quello di Marino-Zuco, presenta un gran numero di vantaggi, sia per le manualità di gran lunga ridotte, sia per la distruzione più completa della sostanza organica e quindi maggior sicurezza nei risultati. Col metodo di Marino il biossido d'azoto s'introduce dall'esterno; col metodo elettrolitico la corrente elettrica scinde l'acido nitrico nel seguente modo:

$$HNO_3 = H' + NO_3'$$

Ora l'idrogeno non si svolge, ma agendo sull'acido nitrico lo può trasformare secondo le due equazioni:

$$HNO_3 + H = H_2O + NO_2$$
$$HNO_3 + H_2 = H_2O + HNO_2$$

dando così origine ad ipoazotite e ad acido nitroso.

Ma l'acido nitroso pare si decomponga in acqua e anidride nitrosa:

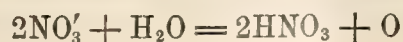
$$2HNO_2 = H_2O + N_2O_3$$

e quest'ultima ci dà, scomponendosi:

$$N_2O_3 = NO + NO_2$$

miscela eminentemente ossidante.

Inoltre l'anione NO_3' può dar luogo alle seguenti reazioni:

$$2NO_3' + H_2O = 2HNO_3 + O$$

In questo caso si ripristina acido nitrico e si sviluppa ossigeno; oppure:

$$NO_3' = NO_2 + O.$$

Come si vede dunque qui ossidi di azoto si formano nel liquido stesso, e la loro azione naturalmente è più energica. Inoltre col metodo di Marino, l'ossigeno è introdotto nella massa allo stato molecolare, e ha un potere ossidante quindi meno energico di quello ottenuto coll'elettrolisi, che si trova allo stato nascente e spiega la sua massima energia di combinazione. E che il solo ossigeno elettrolitico basterebbe per ossidare le sostanze albuminoidi, si dimostra sperimentalmente, sottoponendole all'azione dell'acido solforico concentrato e poi a una corrente di 5-7 Amp. Naturalmente l'azione è più lenta, perchè non vi concorrono tanti elementi ossidanti come per l'acido nitrico: e mentre con questo entrambi i poli, come abbiamo visto, agiscono da ossidanti, nel caso dell'acido solforico è il solo anodo che dà l'ossidazione.

Però anche qui la distruzione è completa. Ma io non consiglio l'uso dell'acido solforico, oltre che per la sua azione meno rapida, per i seguenti inconvenienti, che si avrebbero: alcuni elementi, come ad esempio l'arsenico, darebbero in queste condizioni prodotti volatili, che quindi occorrerebbe raccogliere, mentre con l'acido nitrico tutti danno prodotti ossidati fissi. Inoltre con acido solforico le sostanze albuminoidi hanno più tendenza a spumeggiare, e dopo la decomposizione l'acido è molto più difficile a esser scacciato, in confronto dell'acido nitrico.

I risultati che si ottengono col metodo della distruzione elettrolitica sono veramente ottimi. Analisi quantitative di elementi diversissimi mescolati allo stato di soluzione nelle sostanze albuminoidi (uova, carne, ecc.) hanno dato risultati mai inferiori al 98,5 % di sostanza introdotta.

Riporto qui alcuni dati. Le quantità di carne variano dai 150 ai 500 gr.

	Quantità di sostanza introdotta — gr.	Quantità di sostanza trovata e riportata — gr.	Trovato % —
As_2O_3	0,0928	0,0921	99,25
"	0,068	0,0674	99,12
$HgCl_2$	0,0986	0,0971	98,48
Ag	0,0621	0,0616	99,20
$BaCl_2, 2H_2O$.	0,1234	0,1216	98,55
$PbNO_3$	0,2516	0,2492	99,05
$ZnSO_4, 7H_2O$	0,3128	0,3096	98,99
$CuSO_4, 5H_2O$	0,4168	0,4156	99,72

Inoltre altri vantaggi si hanno con l'applicazione di questo metodo. In presenza di rame, per esempio, purchè non siano traccie, il catodo prende

il colore caratteristico di questo metallo, riconoscibile così a una semplice ispezione degli elettrodi. Per il piombo all'anodo si ha formazione del biossido, di color pulce, anch' esso caratteristico. L'argento, se si trovasse in quantità superiore all'equivalente di cloro che sta nella sostanza organica, in queste condizioni darebbe un deposito nerastro al catodo, deposito che scomparirebbe al cessar della corrente. Ma l'argento sarebbe certamente svelato dalla formazione del cloruro, che annerisce alla luce, e che in parte si depositerebbe in fondo al bicchiere, e in parte si mescolerebbe al grasso, dandogli un color sporco caratteristico, che non scomparisce con il prolungamento della corrente elettrica, come sarebbe il caso se si trattasse di sostanze carboniose. Un deposito nerastro al catodo darebbero pure il nichel e il cobalto, deposito che ugualmente scompare al cessar della corrente. Il bario in parte sarebbe trasformato in solfato dall'acido solforico prodottosi per ossidazione dello zolfo delle sostanze organiche, e si depositerebbe in fondo al bicchiere o anche sarebbe ritenuto dai grassi; ma data la sua discreta solubilità in acido nitrico concentrato, in buona parte si troverebbe nel residuo della soluzione nitrica evaporata. L'antimonio e lo stagno si trasformano rispettivamente in pentossido Sb_2O_5 e biossido SnO_2, entrambi insolubili in acido nitrico. Abbiamo così una separazione netta dell'antimonio e dello stagno dall'arsenico, che si viene a trovare sotto forma di acido arsenico, e perciò solubile. Non dobbiamo quindi ricorrere al metodo proposto da Meyer, di fondere cioè con carbonato e nitrato sodico i solfuri solubili in solfuro di ammonio, per separare i primi due dall'arsenico.

Procederemo dunque nel modo seguente:

La soluzione nitrica con le acque di lavaggio vien evaporata, per quanto è possibile, a bagno-maria, su capsula di porcellana, e poi il residuo, sia o no completamente solubile, è ripreso con acido nitrico (da 30 a 50 cm^3) e risottoposto all'elettrolisi in un piccolo apparecchio. Ciò ha due scopi:

1. Finir di distruggere il residuo di sostanza organica.
2. Presentarci in modo più netto alcuni dei fenomeni accennati.

Dopo cinque o sei ore si cessa la corrente, si evapora di nuovo la soluzione a bagno-maria e si riprende con acqua, filtrando se il residuo non vi è completamente solubile, e lavando accuratamente, a caldo. La soluzione, con le acque di lavaggio, vien sottoposta al metodo ordinario di analisi, notando che, se si vuol fare un dosamento quantitativo, è bene portare a volume il liquido e conservarne una parte aliquota. Il residuo insolubile, se c'è, unito al filtro, viene essiccato completamente col grasso, insieme col quale possono essere rimasti l'anidride stannica, il pentossido d'antimonio, il cloruro d'argento, e i solfati insolubili, Si prepara intanto un miscuglio di quattro parti di nitro e una di carbonato sodico anidro, e con questo si fa dei grassi, residui e filtri una miscela granulosa, che poi vien proiettata a pezzettini in un crogiuolo di porcellaua sufficientemente grande, in cui c'è

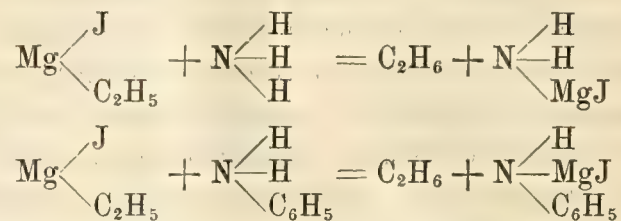
un po' di nitro fuso. Le piccole masse bruciano con fenomeni luminosi e fondono con effervescenza. Quando tutta la massa è stata con questo procedimento bruciata e fusa, si mantiene in tale stato per un certo tempo, dopo di che si lascia raffreddare. Quindi si pone il crogiuolo, non completamente freddo però, in una capsula di porcellana, in cui sia dell'acqua fredda. Il crogiuolo si rompe (la rottura, anche operando in altro modo è quasi sempre inevitabile) e la massa lentamente si discioglie. Si filtra e si tratta con acqua fino ad asportare tutta la parte solubile. Sul filtrato si fa passare allora una corrente di anidride carbonica (o si aggiunge del bicarbonato sodico) per precipitare lo stagno, lo zinco e l'alluminio che si fossero potuti sciogliere nell'idrato sodico formatosi; si rifiltra, e il precipitato si unisce all'altro residuo. Sul filtrato, se il lavaggio dei grassi fu compiuto con cura, non ci saranno nemmeno traccie d'arsenico, nè di cromo, i soli elementi tossici, che in queste condizioni potrebbero trovarvisi, l'antimonio essendo sotto forma di piroantimoniato di sodio insolubile, e gli altri tossici tutti o sotto forma metallica, o di carbonati, o di ossidi.

Sul residuo insolubile in acqua si procede alla ricerca analitica col metodo ordinario.

Chimica. — *Combinazione dei composti organo-magnesiaci misti con le basi piridiche e chinoleiche.* Nota di BERNARDO ODDO [1], presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Lo studio delle basi sulle combinazioni organo-magnesiache miste è stato limitato all'ammoniaca e ad alcune amine primarie e secondarie: esse eliminano un atomo d'idrogeno per rigenerare il carburo corrispondente all'ioduro alcoolico impiegato, sostituendo al suo posto il radicale — MgJ monovalente [2]:

$$Mg\begin{cases}J\\C_2H_5\end{cases} + N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} = C_2H_6 + N\begin{cases}H\\H\\MgJ\end{cases}$$

$$Mg\begin{cases}J\\C_2H_5\end{cases} + N\begin{cases}H\\H\\C_6H_5\end{cases} = C_2H_6 + N\begin{cases}H\\MgJ\\C_6H_5\end{cases}$$

Con la monometilanilina si ha ancora formazione di etano; la dimetilanilina invece non reagisce, analogamente al comportamento coi zincoalchili studiato da Gal [3].

[1] Estratto dalla parte sperimentale della tesi di laurea in Chimica generale. Istituto di chimica generale della R. Università di Cagliari.

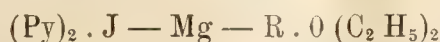
[2] Bull. Soc. chim. de Paris, s. 3ª, 29, 314-315.

[3] Bull. Soc. chim. de Paris, t. 39, p. 582.

Io ho notato però che quest'ultima osservazione non si può estendere a tutte le basi terziarie; facendo agire difatti sui composti organo-magnesiaci le basi piridiche e chinoleiche, ho ottenuto sempre prodotti d'addizione, che si formano subito e con rendimento teorico, sotto forma di precipitati bianchi polverulenti.

Ho osservato inoltre che in tali prodotti d'addizione resta inalterato il tipo fondamentale del composto organo-magnesiaco impiegato ed il suo comportamento caratteristico coi diversi reattivi; essi pertanto ci forniscono il mezzo, sia di liberare i composti di Grignard dai prodotti secondarî che assieme si formano e che sono rimasti pure in soluzione nell'etere, sia, ciò che è più interessante, di riconoscere in modo facile la natura delle combinazioni che i composti organo-magnesiaci contraggono in prima fase coi corpi con i quali reagiscono; poichè anch'esse, come mostrerò, si comportano in modo analogo con dette basi.

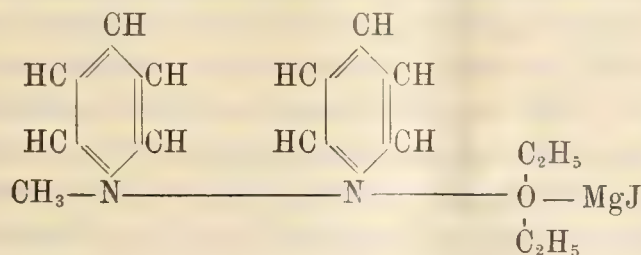
Corrispondono per lo più alla formula:

$$(Py)_2 . J — Mg — R . O (C_2 H_5)_2$$

(Py indica una base piridica o chinoleica qualunque)

che possiamo considerare, analogamente alle numerose combinazioni di questo tipo, come composti nei quali l'azoto funzioni da elemento pentavalente.

Così al composto della piridina con l'ioduro di magnesioetile, che passerò subito a descrivere, si può assegnare la struttura seguente:

```
        CH                CH
   HC ⁄  \ CH        HC ⁄  \ CH
     |    ||           |    ||
   HC \  / CH        HC \  / CH          C₂H₅
        \/                \/               |
CH₃—N——————————————N————————————O — MgJ
                                           |
                                          C₂H₅
```

I.

Azione della piridina sull'ioduro di magnesiometile.

In un pallone della capacità di ½ litro, chiuso con tappo a due fori, ad uno dei quali era attaccato un imbuto a rubinetto ed all'altro un refrigerante ascendente, preparai col metodo di Grignard [1], l'ioduro di magnesiometile in soluzione nell'etere anidro (una molecola)

Indi servendomi dello stesso imbuto a rubinetto, feci cadere a poco a poco due molecole di piridina pura ed anidra in soluzione nel doppio suo

[1] Ann. de Phys. et de Chim. 24, 1902.

volume d' etere assoluto: ogni goccia cadendo produsse una debole reazione e determinò la formazione di un precipitato bianco che dapprima si scioglieva facilmente nell' etere, in seguito si depositava nel fondo del pallone sotto forma di polvere finissima.

Allorchè tutto il miscuglio venne introdotto nel pallone, riscaldai per due ore a bagno maria; poscia, caldo com'era, filtrai rapidamente, lavai per bene con etere anidro il residuo sul filtro e lo lasciai asciugare a pressione rarefatta su acido solforico e paraffina.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Sostanza impiegata = gr. 0,2485; $Mg\,SO_4$ trovato = gr. 0,0730.
" " = " 0,2621; " " = " 0,0767,
" " = " 0,2360 diedero cc. 15,5 di azoto a 17°.

e mm. 750,8 di Hg.

	Trovato °/o		Calcolato per $(C_5H_5N)_2 . CH_3 . Mg . J . O(C_2H_5)_2$
Mg	5,91 ;	5,89	6,11
N	7,55	—	7,04

È un corpo che si altera all'aria, insolubile nei comuni solventi neutri, eccetto che nell' etere in cui è poco solubile.

Ho potuto inoltre osservare che, si metta in difetto o in eccesso la piridina, il composto che s'ottiene presenta sempre la costituzione data.

Difatti in una seconda preparazione, avendo impiegato una molecola di piridina per due di composto organo-magnesiaco, osservai fin da principio la formazione della solita sostanza bianca, di cui arrivò a precipitarne nel fondo del pallone; però insistendo nel riscaldamento arrivai ad ottenere una soluzione completa nell' etere. Allora filtrai, caldo com'era, in campana ad acido solforico, tappai per bene la bevutina in cui avevo raccolto il filtrato e lascia raffreddare: col raffreddamento si depose una sostanea bianca, amorfa, che raccolta e lavata per bene con etere anidro e messa poi ad asciugare nel vuoto su acido solforico e paraffina diede all'analisi i seguenti risultati:

Sostanza impiegata = gr. 0,1691: Mg O trovato = gr. 0,0184.

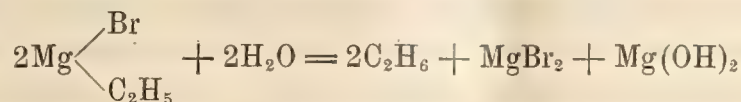
	Trovato °/o	Calcolato per $(C_5H_5N)_2 . CH_3 . Mg . J . O(C_2H_5)_2$
Mg	6,50	6,35

Analoghi risultati ebbi impiegando in una terza preparazione per una molecola di ioduro di magnesiometile cinque molecole di piridina.

La formazione di questo corpo e degli altri due susseguenti, che descriverò, confermano l'esistenza della molecola d'etere di costituzione nei composti organo-magnesiaci, in modo più rigoroso di quello che non abbia potuto ottenere Grignard con l'analisi diretta dei suoi prodotti.

Azione dell'acqua sull'ioduro di magnesiometile bipiridico.

Le combinazioni organo-magnesiache di Grignard trattate con acqua si decompongono dando l'idrocarburo saturo corrispondente [1]:

$$2Mg\langle^{Br}_{C_2H_5} + 2H_2O = 2C_2H_6 + MgBr_2 + Mg(OH)_2$$

Analogamente l'ioduro di magnesiometile bipiridico reagisce subito con l'acqua con sviluppo di metano.

Servendomi della stessa disposizione d'apparecchi indicata da Grignard, ho ottenuto un rendimento in idrocarburo quasi corrispondente alla quantità teorica.

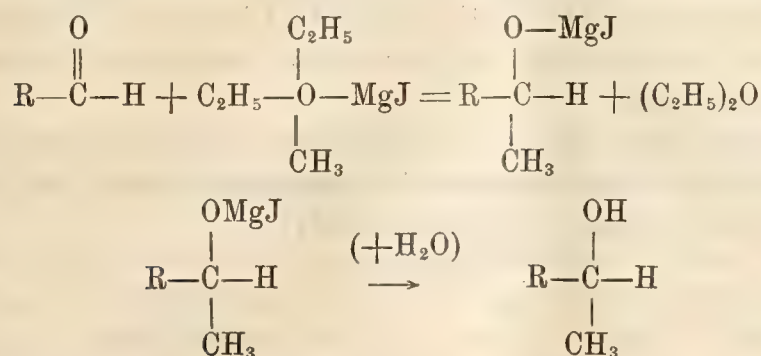
Azione dell'aldeide benzoica sull'ioduro di magnesiometile bipiridico.

Dimostrata la costituzione di questo prodotto d'addizione, importava vedere se esso conservava le proprietà di reagire come i composti organo-magnesiaci di Grignard.

È noto infatti che le ricerche, di già numerose, intraprese con queste combinazioni organo-metalliche, hanno mostrato che esse reagiscono facilmente su corpi di funzione diversa, e risultano delle combinazioni le quali per azione dell'acqua o rigenerano il prodotto primitivo, o ciò che è interessante ed avviene più spesso, danno luogo ad idrocarburi, alcooli, aldeidi, chetoni, acidi . . . ecc., a seconda della natura della sostanza con la quale hanno reagito, con metodi così semplici ed eleganti da doversene preferire già alcuni ad altri processi più noti usati finora.

Trattate con le aldeidi danno a temperatura ordinaria prodotti d'addizione che reagiscono con l'acqua, originando un alcool secondario, variabile con la natura dell'alchile del composto organo-magnesiaco impiegato [2]:

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + C_2H_5-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{O}}-MgJ = R-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{O-MgJ}{|}}{C}}-H + (C_2H_5)_2O$$

$$R-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{OMgJ}{|}}{C}}-H \xrightarrow{(+H_2O)} R-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-H$$

[1] Loc. cit.

[2] Uso in questa equazione per il composto organo-magnesiaco la formula di Bayer e Villiger (Berich. deut. chem. Gesell. 35, 1902) modificata da Grignard (Bull. Soc. chim. de Paris, 29, 945).

Per raggiungere il mio scopo, studiai pertanto il comportamento rispetto all'aldeide benzoica.

Preparata una molecola di ioduro di magnesiometile bipiridico, allorchè la reazione fu completata col riscaldamento di due ore a bagno maria, calda com'era, decantai rapidamente la soluzione eterea e lavai il residuo polverulento bianco con altro etere anidro. Allora tuffai il pallone in una vaschetta contenente dell'acqua fredda e versai a piccole porzioni per mezzo di un imbuto a rubinetto una molecola d'aldeide benzoica diluita del suo volume d'etere anidro. Ogni aggiunta di questo miscuglio produceva una viva reazione e bisognava aver cura di non farne cadere una nuova porzione, prima che la reazione non si mitigasse.

Quando tutto il miscuglio venne introdotto nel pallone, lo lasciai alla temperatura dell'ambiente per 24 ore; la massa da bianca si era colorata leggermente in giallo.

Allora feci cadere il prodotto in un pallone contenente un miscuglio di acido acetico ed acqua ghiacciata, ed aggiunsi altro acido acetico fino a reazione debolmente acida e separai lo strato etereo dall'acquoso.

Quest'ultimo distillato a vapor d'acqua non diede nulla.

Lo strato etereo venne lavato con bicarbonato sodico per togliere l'acido acetico in eccesso, poi sbattuto per lungo tempo con bisolfito sodico, preparato di recente, per togliere l'aldeide rimasta inalterata, ed infine rilavato con bicarbonato alcalino, lo asciugai su cloruro di calcio fuso, scacciai la maggior parte del solvente e poi distillai a pressione ridotta.

Ottenni così:

1° Una piccola porzione, p. e. 26 — 29° a 22^{mm} di pressione che aveva l'odore di piridina.

2° Una porzione che passa fra 50-55° a 20^{mm} di pressione, costituita da stirolo: $C_6H_5 — CH = CH_2$.

3° Una porzione che passa fra 110°-115° alla stessa pressione, costituita da metilfenilcarbinolo: $C_6H_5 . CH(OH) . CH_3$.

4° Una porzione oleosa che non distilla, costituita da polimeri dell'idrocarburo non saturo.

La presenza dello stirolo si deve attribuire, come dimostrarono Klages ed Allendorff [1], alla disidratazione del metilfenilcarbinolo, fatto che Grignard ha potuto osservare su più larga scala:

```
       CH                              CH
HC ╱  ╲ CH                      HC ╱  ╲ CH
  |    ||  ╱CH2 H      ──→        |    ||
HC ╲  ╱ C                       HC ╲  ╱ CH=CH2
       CH    ╲H OH                     CH
```

(1) Berichte XXX, p. 1004.

Il comportamento del composto organo-magnesiaco bipirido, da me ottenuto, è quindi del tutto identico a quello del composto organo-magnesiaco di Grignard.

Qualitativamente poi ho potuto constatare che il composto organo-magnesiaco bipiridico reagisce ugualmente coi chetoni e verosimilmente agirà con tutte le altre funzioni studiate di già per i composti organo-magnesiaci di Grignard.

II.

Azione della piridina sul bromuro di magnesiofenile.

Ad una molecola di composto organo-magnesiaco, preparata al solito in soluzione nell'etere anidro, aggiunsi a poco a poco due molecole di piridina pura ed anidra in soluzione nel doppio suo volume d'etere. La reazione avvenne con sviluppo di calore tale da fare ricadere l'etere, dando luogo alla formazione di una sostanza bianco-sporca polverulenta, solubile in parte in etere.

Dopo riscaldamento per un'ora, caldo com'era, filtrai rapidamente, lavai per bene il residuo sul filtro con etere assoluto e lasciai asciugare a pressione ridotta su acido solforico e paraffina.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Sostanza impiegata = gr. 0,3210; Mg SO_4 trovato = gr. 0,0890.
" " = " 0,2436; Azoto " = " 0,01604.

	Trovato %	Calcolato per $(C_5H_5N)_2 C_6H_5 Mg Br . O(C_2H_5)_2$
Mg	5,60	5,88
N	6,51	6,78

È un corpo anch'esso alterabile all'aria, insolubile nei comuni solventi neutri, ad eccezione dell'etere, in cui è poco solubile e reagisce con l'acqua con formazione di benzina.

III.

Azione della chinolina sull'ioduro di magnesiometile.

Operai come nei due casi precedenti; la reazione avviene con debolissimo sviluppo di calore, determinando la formazione di un precipitato bianco sporco, poco solubile fin da principio nell'etere.

Seguendo il solito processo filtrai rapidamente il prodotto ancora caldo, lavai con etere e lasciai asciugare a pressione ridotta: non tardò a pigliare una colorazione giallognola e l'aspetto di massa spugnosa, dovuto evidentemente alla pochissima stabilità del prodotto.

Per questo fatto bisogna operare molto rapidamente nel raccogliere il prodotto per fare le pesate per le analisi, altrimenti si hanno dei risultati del tutto discordanti. Per poter eseguire poi la determinazione d'azoto si rende necessario introdurre la sostanza nel tubo a combustione con lo stesso tubicino in cui si è fatta la pesata della sostanza.

L'analisi ha dato i seguenti risultati:

Sostanza impiegata = gr. 0,3852; Mg. SO_4 trovato = gr. 0,0940.
" " = " 0,2935; Azoto " = " 0,01562.

	Trovato °/₀	Calcolato per $(C_9H_7N)_2 . CH_3 . MgJ . O(C_2H_5)_2$
Mg	4,93	4,88
N	5,32	5,63

Rispetto ai solventi si comporta come i composti precedenti.

IV.

Azione della chinolina sul bromuro di magnesiofenile.

Il prodotto che s'origina ad ogni aggiunta di chinolina sul composto organo-metallico, sotto forma di precipitato bianco, non tarda a comparire come olio denso di colorito rosso-sangue.

Dopo avere aggiunto poco più della metà del miscuglio di chinolina ed etere, si osserva che per ulteriore aggiunta non si forma più alcun precipitato.

Lasciato in riposo a freddo dopo pochi minuti l'olio formatosi si rapprende in una massa aderente al fondo del pallone, che lascia scorgere alla sua superficie della sostanza cristallizzata a ciuffo. Si riscalda allora per farla distaccare ed indi si filtra, terminando col solito lavaggio all'etere e disseccamento a pressione rarefatta.

All'analisi dà i seguenti risultati:

Sostanza impiegata = gr. 0,2267: Mg SO_4 = gr. 0,0672.
" " = " 0,2267; Azoto = " 0,01493.

	Trovato °/₀	Calcolato per $(C_9H_7N)_2 - C_6H_5 . MgBr$
Mg	5,95	5,54
N	6,58	6,38

Dei quattro composti con le basi terziarie, che ho preparato, quest'ultimo dunque è il solo che non contenga la molecola d'etere di costituzione iniziale del composto organomagnesiaco.

Chimica fisica. — *Sulle diminuzioni della velocità di cristallizzazione provocate da sostanze estranee* (1). Nota di M. PADOA e D. GALEATI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nella Zeitschrift für physikalische Chemie (vol. XLVIII, pag. 467) venne or ora pubblicato un lavoro di F. Dreyer eseguito per iniziativa di Tammann, sulla velocità di cristallizzazione di miscele binarie. Prima di conoscere questa Nota noi avevamo ultimato una serie di ricerche sull'argomento; perciò ne riassumiamo subito i risultati, riserbandoci di esporli più estesamente nella Gazzetta Chimica.

In una Nota precedente (2) uno di noi ebbe ad esprimere dei dubbî sulla validità della proposizione di Pickardt (3), secondo il quale quantità equimolecolari di corpi sciolti in una data sostanza produrrebbero uguali diminuzioni della velocità di cristallizzazione (K. G.). Questi dubbî provenivano dai risultati ottenuti sperimentando coll'impiego di sostanze normali di confronto con altre che possono dare con la primitiva delle soluzioni solide. Si noti che qualsiasi risultato contraddittorio aveva sempre un valore, tenuto conto che il Pickardt aveva ritenuto di poter stabilire quel principio sperimentando su due soli solventi: cosa che sembra insufficiente quando si consideri che questa pretesa legge degli abbassamenti molecolari della K. G. dovrebbe essere unicamente basata sull'esperienza, la teoria non permettendo finora di stabilire nessuna relazione con le leggi generali riguardanti le soluzioni diluite.

Per poter venire a qualche conclusione attendibile su questo argomento abbiamo dunque effettuato parecchie esperienze sempre operando nella preparazione delle soluzioni, come già fece il Pickardt, cioè calcolando le concentrazioni in molecole.

Gli *abbassamenti* della velocità di cristallizzazione sono le differenze fra la velocità massima della sostanza pura e le velocità massime delle varie miscele. Ora l'A. citato calcola gli abbassamenti partendo da una K. G. massima della sostanza assolutamente pura, un po' superiore a quella osservata, calcolandola in base a esperienze preliminari d'inquinamento. Il procedimento da lui seguìto è questo: ammettendo verificate preventivamente le leggi che gli abbassamenti di K. G. sono uguali per soluzioni equimolecolari, e sono proporzionali alle radici quadrate delle concentrazioni, chiamando con

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Questi Rendiconti, 1904, I, 320.

(3) Zeitschr. für physik. Ch., XLII, 17.

G_o la velocità massima osservata, con G_R la velocità massima incognita della sostanza assolutameate pura e con K la costante di abbassamento molecolare della K. G., si ha:

$$(1) \qquad G_R - G_o = K\sqrt{x}$$

dove x è il numero di molecole d'impurità che ancora contiene la sostanza avente la massima velocità osservata. In questa espressione, essendosi determinato K con esperienze preliminari e fissando per G_R dei valori un po' maggiori di G_o, si ricavano i corrispondenti valori di x. Se ora si fanno esperienze aggiungendo quantità note (c_n) d'impurità si avrà;

$$G_R - G_n = K\sqrt{c_n + x}$$

dove G_n è la velocità osservata della miscela. Ponendo in questa espressione in luogo di G_R ed x quei valori che si corrispondono due a due per la (1), si può ricavare K; a seconda della concentrazione c_n si ottengono dei valori di K che coincidono più o meno bene. Ora quel valore di G_R che faceva concordare meglio i valori osservati per K a diverse concentrazioni, venne assunto dal Pickardt come velocità massima del solvente assolutamente puro.

Sopra un tale procedimento osserviamo: 1° che per trovare il valore di G_R occorre ammettere fin da principio vera la legge che appunto si vuol dimostrare; tutt'al più questo metodo di correzione sarebbe logico se si impiegassero dei dati sperimentali ottenuti con alcune sostanze per correggere i dati relativi ad altre sostanze, ciò che non sembra abbia fatto il Pickardt; 2° che tutta questa complicazione di calcoli non è giustificata dai risultati sperimentali, nei quali si hanno delle deviazioni dalla supposta legge ben più importanti delle differenze portate da queste correzioni.

Per queste ragioni abbiamo calcolato nelle nostre esperienze gli abbassamenti della K. G. in base alle velocità massime osservate; del resto ciò non porta differenza sulle conclusioni alle quali si è condotti. Come sostanze sciolte abbiamo naturalmente impiegato corpi aventi pesi molecolari assai diversi tra loro; come solventi adoperammo le seguenti sostanze:

1. *α-naftilammina.* — K. G. massima 65,4; sostanze sciolte e loro pesi molecolari: alcool amilico (88), anilina (93), dibenzile (182), benzofenone (182), trifenilmetano (244), tribromofenolo (331), lepidene (372), isobidesile (390). Per soluzioni contenenti quattro mol. di ogni singola sostanza su 100 di naftilammina si hanno rispettivamente le seguenti diminuzioni di K. G.: 26,9, 34,4, 35,4, 31,2, 47,7, 45,4, 57,8, 58,5. Analogamente per soluzioni monomolecolari.

2. *Difenilamina.* — K. G. massima 112,5. Sostanze sciolte: alcool amilico, bromoformio (253), fenantrene (178), dibenzile, benzofenone, trife-

nilmetano, lepidene, isobidesile. Diminuzioni di K. G. per soluzioni di quattro molecole: 14,2, 27,4, 49,5, 37,0, 37,5, 81,5, 96,8, 97,2.

Nella fig. 1 abbiamo disegnato alcune delle curve della K. G. di miscele equimolecolari; sono evidenti le enormi differenze fra le diminuzioni provocate da diverse sostanze.

3. *Benzile*. — K. G. massima 450. Sostanze sciolte: naftalina (128), fenantrene, dibenzile, benzoino (212), trifenilmetano, lepidene, isobidesile.

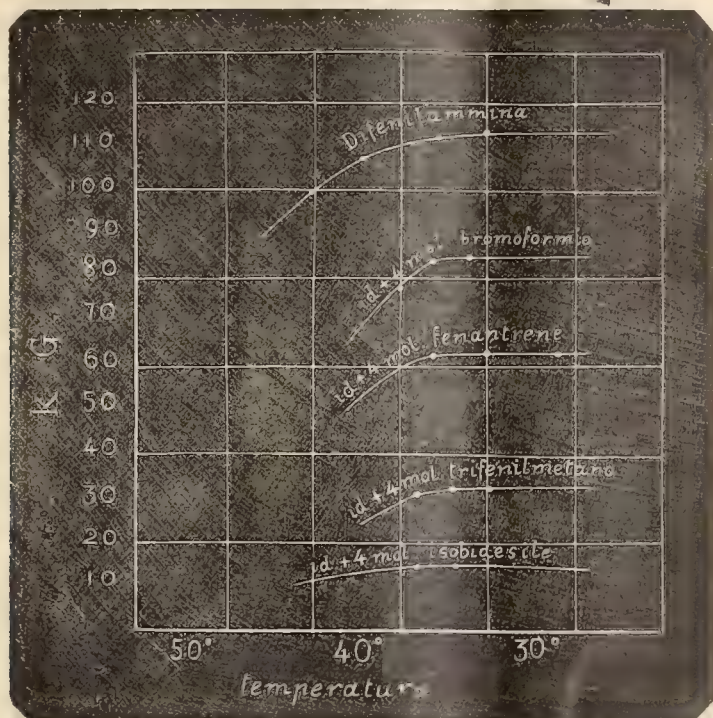



Fig. 1.

Diminuzioni di K. G. per soluzioni monomolecolari: 58, 85, 43, 72, 149, 198, 204.

4. *Benzofenone*. — I risultati delle precedenti esperienze ci persuasero a fare misure col benzofenone, che venne impiegato da Pickardt per la maggior parte delle sue esperienze. K. G. massima da noi osservata 56,4. Sostanze sciolte: alcool amilico, anilina, nitrobenzolo (123), bromoformio, idrochinone (110), naftalina, α-naftolo (144) difenilammina (169), fenantrene, dibenzile, anidride benzoica (226), trifenilmetano, lepidene, isobidesile. Diminuzioni di K. G. per soluzioni di quattro molecole: 13,0, 29,6, 16,7, 15,9, 31,9, 34,8, 35,2, 28,4, 24,9, 22,8, 27,9, 38,4, 51,1, 49,1.

Per quelle sostanze che anche Pickardt aveva impiegato, i nostri risultati concordano abbastanza bene coi suoi; ma anche col benzofenone tali risultati sono tutt'altro che favorevoli alla regola di Pickardt; ciò si vede anche assai bene dalla fig. 2.

Del resto anche lo stesso Pickardt dovette tener conto di parecchie discordanze negli abbassamenti di K. G. osservati, da lui attribuite a fenomeni di associazione o dissociazione (?) delle sostanze sciolte. Tali sostanze erano: nitrobenzaldeide, dinitrobenzolo, azobenzolo, nitrotoluolo, chînone, resorcina. Ora noi, ritenendo poco probabile che ciò avvenisse per simili sostanze che di solito si comportano normalmente, abbiamo determinato di alcune i pesi molecolari per via crioscopica sciogliendoli nello stesso benzofenone;

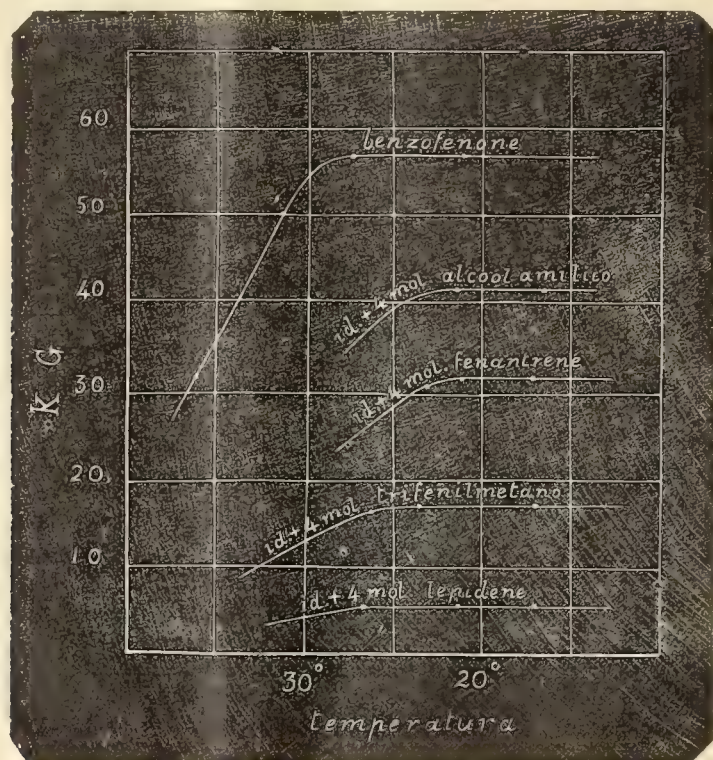



Fig. 2.

ottenemmo numeri perfettamente normali. Dunque a tutte le eccezioni da noi osservate sono da aggiungere quelle numerose, ammesse ed erroneamente spiegate dal Pickardt per le soluzioni in benzofenone e in anidride benzoica.

In base alle nostre esperienze si sarebbe portati a concludere che le diminuzioni della K. G. sono tanto più forti quanto più grande è la molecola della sostanza sciolta e cioè quanto maggiore è il peso della impurità presente. Ciò si spiegherebbe considerando che la sostanza madre che cristallizza viene in ciò ostacolata tanto più quanto maggiore è la quantità di impurità da cui deve prima separarsi, indipendentemente dalla natura di questa impurità. Senonchè dalle misure fatte adoperando come impurità dei liquidi come l'anilina, il nitrobenzolo, il bromoformio, l'alcool amilico, risultano diminuzioni di K. G. quasi sempre minori di quelle ottenute con quantità equimolecolari di altre sostanze; e ciò anche se quei liquidi hanno un peso molecolare elevato.

Questo dimostra che i fenomeni sono qui più complessi di quanto si potrebbe a tutta prima supporre: forse un fattore che esercita una notevole influenza è l'attrito interno delle miscele che cristallizzano. Già Harold H. Wilson (¹) espresse l'opinione che la K. G. di una sostanza pura sia in relazione (inversamente proporzionale) con l'attrito interno del suo liquido di fusione, e tentò dimostrarlo con esperienze. Se ora questo si ammette per sostanze pure, è ovvio che l'introduzione di impurità influirà in modo assai vario sull'attrito interno della miscela liquida, e perciò sulla velocità di cristallizzazione. Così l'impiego di impurità come l'alcool amilico, il bromoformio, ecc., darebbe miscele aventi un attrito interno minore che negli altri casi, e con ciò sarebbe giustificata la maggior velocità da noi osservata. Tuttavia le esperienze fatte finora in proposito non sono abbastanza numerose nè complete per poter dare un giudizio sicuro.

Riguardo poi alle regole di Pickardt noi siamo tratti alle seguenti conclusioni:

I. Secondo Pickardt le diminuzioni di K. G. sono proporzionali alle radici quadrate delle concentrazioni; così l'abbassamento prodotto da quattro molecole dovrebbe esser doppio di quello che dà una molecola.

Ora, da una statistica fatta sulle nostre esperienze si vede che questa regola si verifica bene in tre casi, abbastanza bene in dodici casi, mediocremente in sette casi, e non si verifica affatto in dieci casi. È bene notare che tale regola potrebbe esser valida per ogni singola sostanza anche indipendentemente dalla validità del principio degli abbassamenti molecolari, poichè in luogo delle concentrazioni in molecole si possono considerare le concentrazioni in peso. Ma, come si vede, si hanno parecchie eccezioni, e quindi si deve ritenere che se anche vi è una relazione generale fra le concentrazioni e gli abbassamenti di K. G. prodotti da ogni sostanza, dovrà essere espressa da una formula più complessa di quella considerata dal Pickardt.

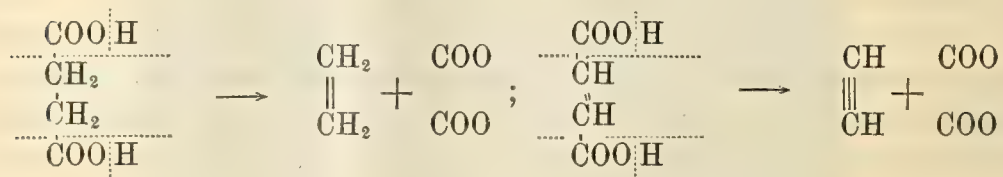
II. Riguardo alla regola degli abbassamenti molecolari della K. G. si deve negarle ogni validità se si considera: che quelle stesse esperienze di Pickardt, che secondo lui verrebbero a confermarla, diedero per risultato dei valori di K che oscillano pel benzofenone fra 14 e 22 e fra 5 e 9 per l'anidride benzoica; che quelle esperienze furono fatte con sostanze di K. G. relativamente piccola, nelle quali le deviazioni dalla pretesa regola non risultano così grandi in valore assoluto come con sostanze di maggior K. G.; e finalmente che una legge di tal natura non avrebbe per ora nessun fondamento teorico, e però per sostenerne la valità occorrerebbe che essa si verificasse sperimentalmente in modo assai soddisfacente, mentre come si è visto avviene precisamente il contrario.

F. Dreyer, nel lavoro citato in principio di questa Nota, in base alle esperienze fatte impiegando come solvente la formanilide, viene a conclusioni simili alle nostre sulle regole di Pickardt.

(¹) Centralblatt 1900, II, 515.

Chimica organica. — *Elettrolisi di acidi organici bicarbossilici: Acido Glutarico* [1]. Nota del dott. L. Vanzetti, presentata dal Socio G. Koerner.

Nel 1864 Kekulé ha dimostrato per la prima volta [2] la formazione di idrocarburi della serie dell'etilene, nella decomposizione elettrolitica degli acidi organici bicarbossilici saturi e come nello stesso modo egli avesse potuto ottenere idrocarburi delle serie dell'acetilene per demolizione della molecola di acidi organici bibasici recanti nella catena carbonica una doppia legatura. Era fornito così l'esempio classico di una serie di reazioni, di cui l'eminente scienziato aveva intuito la generale applicabilità. I suoi primi studî si riferiscono all'acido succinico ed agli acidi fumarico e maleico, da cui ottenne rispettivamente etilene ed acetilene:

$$\begin{array}{l} COO\vdots H \\ CH_2 \\ CH_2 \\ COO\vdots H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + \begin{array}{c} COO \\ \\ COO \end{array} \; ; \quad \begin{array}{l} COO\vdots H \\ CH \\ CH \\ COO\vdots H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH \\ \||| \\ CH \end{array} + \begin{array}{c} COO \\ \\ COO \end{array}$$

Più tardi altri sperimentatori hanno continuato le ricerche sugli omologhi superiori, con esito più o meno soddisfacente. In generale si constatava che, col crescere del numero degli atomi di carbonio nella molecola, la stabilità verso l'azione della corrente elettrica va aumentando, tanto che Reboul e Bourgoin [3] credettero di poter affermare, in base ad esperimenti, che già l'acido pirotartrico (metilsuccinico) si comportasse come un acido minerale, senza dare quasi prodotti di decomposizione, e tanto meno idrocarburi. Però nel suo recente lavoro J. Petersen [4] ha potuto dimostrare che nella decomposizione elettrolitica dell'acido pirotartrico si forma una quantità non indifferente di propilene, come la teoria faceva prevedere; anch'egli però, trascurati gli intermedî di questa serie, si arrestava all'acido sebacico, non essendo riuscito a decomporlo.

Se esaminiamo i varî termini della serie ossalica a catena normale, tra gli omologhi superiori dell'acido succinico, ci si presenta subito il quesito se

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica della R. Scuola superiore di Agricoltura di Milano.

(2) L. Ann. 131, pag. 79, 1864.

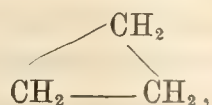
(3) C. R. 84, pag. 1231, 1877.

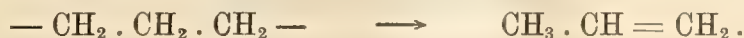
(4) Zft. phys. ch. 33, pag. 703, 1900.

sia possibile, o meno, ottenere da essi per azione della corrente, idrocarburi a catena chiusa (della serie aliciclica).

Il primo caso si presenta col quarto termine della serie, l'acido *glutarico*, o pirotartrico normale, o trimetilendicarbonico $COOH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH$, il cui residuo organico, dopo la separazione dei due gruppi CO_2 al polo positivo, deve trovarsi, almeno per un istante, a catena aperta $— CH_2 . CH_2 . CH_2 —$, colle due valenze libere nella massima distanza.

Si possono subito prevedere due casi: o le due valenze si saldano tra di loro per dare un complesso a catena chiusa — nel nostro caso trimetilene o ciclopropane —:

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ \diagup & & \diagdown \\ CH_2 & \text{———} & CH_2 , \end{array}$$

oppure un atomo di idrogeno di quel residuo instabile cambia di posto ed una doppia legatura si fissa tra i due atomi di carbonio vicini, generando una molecola di un derivato olefinico — nel caso nostro propilene ordinario —,

$$— CH_2 . CH_2 . CH_2 — \quad \longrightarrow \quad CH_3 . CH = CH_2 .$$

Accettata la ipotesi del carbonio tetraedro con tutte le sue conseguenze, si può, se non prevedere con sicurezza, certamente vagliare la verosimiglianza di una tale reazione. Difatti è nota la relativa instabilità del nucleo trimetilenico e ciò si spiega appunto per la tensione in cui si devono trovare le valenze che uniscono carbonio a carbonio. Ciò posto, si vede subito come le migliori condizioni di stabilità spettino ai gruppi di 4 — 5 — 6 atomi di carbonio, e specialmente ai derivati del pentametilene, o ciclopentane. In questi casi poi sarebbe giustificata una maggiore difficoltà alla formazione della olefina, perchè si dovrebbe ammettere, o il *salto* di un atomo di idrogeno ad un atomo di carbonio che non è quello contiguo:

$$— CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 — \quad \longrightarrow \quad CH_2 = \overset{*}{C}H . CH_2 . \overset{*}{C}H_3 .$$

$$— CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 — \quad \longrightarrow \quad CH_2 = CH . CH_2 . CH_2 . CH_3 ,$$

o spostamento di atomi successivi, o, quanto meno, la migrazione contemporanea di più atomi di idrogeno in senso opposto, con formazione di una doppia legatura centrale:

$$— CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 — \quad \longrightarrow \quad CH_3 . CH = CH . CH_3$$

Il primo acido ch'io ho sottoposto alla elettrolisi è, naturalmente, l'acido trimetilendicarbonico, o *glutarico*, per constatarne la eventuale formazione di ciclopropane; la decomposizione tentata invano da Reboul e Bourgoin, i

quali credevano di poter ottenere così il trimetilene — $CH_2 . CH_2 . CH_2$ — (1), mi è riuscita, ma invece dell'idrocarburo ciclico, di cui, date le condizioni di sperimento, posso escludere in modo assoluto la formazione, ottenni l'idrocarburo isomero appartenente alla serie olefinica, il propilene ordinario, quello stesso che Petersen (2) ebbe, a maggior ragione, decomponendo l'acido pirotartrico ordinario.

Seguirà lo stesso tentativo sugli acidi omologhi *adipico*, *pimelico* e *suberico*, per i quali la formazione di idrocarburo ciclico si presenta con maggiore probabilità. Alla decomposizione di questi acidi io spero di poter riuscire, come per i termini precedenti, modificando opportunamente le condizioni dell'esperimento. Io penso, per esempio, che si possa arrivare per questa via alla preparazione di quel tetrametilene che finora s'è sottratto alle numerose ricerche. Nè minor interesse presenterà lo studio dei varî prodotti di reazione più complessa, che sotto l'azione dell'ossigeno anodico inevitabilmente si formano in seno al liquido elettrolitico.

Parte sperimentale.

L'acido glutarico, proveniente in parte dalla preparazione elettrolitica (3) ed in parte ottenuto dal bibromuro di trimetilene seguendo le prescrizioni di Markownikow (4) e Reboul (5), dopo essere stato ripetutamente purificato mediante successive cristallizzazioni da acqua e da etere, fino ad ottenere un prodotto bianchissimo, ch'io consideravo puro e che fondeva nettamente a 98°, venne trasformato in sale neutro potassico per azione del carbonato alcalino esente di cloro, e portato ad una concentrazione del 20 °/₀. L'apparecchio in cui doveva avvenire l'elettrolisi, è semplice e consiste in una provettta di vetro (diam. 33 e lungh. 160 mm.) chiusa a tenuta d'aria con un tappo a cinque fori, due dei quali destinati per gli elettrodi di platino, uno per il termometro a basse temperature ed i due ultimi per l'ingresso della corrente di gas CO_2 e per l'uscita dei gas di decomposizione; il tubo adduttore del CO_2 è munito di un tubo laterale a stantuffo a chiusura di gomma, per poter aggiungere, durante l'operazione, dell'acido glutarico senza bisogno di aprir l'apparecchio e di sospendere la reazione. I due fili di platino rivestiti di vetro finiscono in due lamine di circa 8 cm^2 di superficie, le quali distano tra di loro di 15 mm. Il tubo contenente la soluzione in cui si trova immerso il termometro a toluene tra le due lamine metalliche, si fissa in

(1) C. R. 84, pag. 1396, 1877.

(2) Loc. cit.

(3) Vanzetti e Coppadoro. R. Acc. Linc., XII, 2° sem. 1903, f. 5, pag. 209.

(4) L. Ann. 182, 341, 1876.

(5) A. Ch. phys. [5], 501, 1878.

un vaso di vetro destinato a contenere la miscela frigorifera ed isolato dall'esterno con polvere di sughero. Il tubo di sviluppo per i gas finisce in un adduttore ricurvo, che può essere introdotto nell'apertura inferiore di un gasometro di vetro graduato, simile a quelli che Simpson adopera per le analisi di azoto nei composti organici.

Da prima feci alcune prove per vedere di mettermi nelle condizioni di migliore rendimento. La corrente impiegata deriva dalla corrente stradale alternata trifase, che si è resa continua mediante un trasformatore rotante: il voltaggio medio fu tenuto a 10 V, mentre la intensità oscillava tra 2 — 2 $\frac{1}{2}$ A. [1]. La corrente si manteneva abbastanza costante e variava solo per il variare della concentrazione e della temperatura. Più difficile a mantenere costante è invece quest'ultimo fattore, perchè, non ostante l'azione della miscela frigorifera, si è spesso costretti ad interrompere il passaggio della corrente o a diminuirne la densità per evitare una decomposizione troppo profonda del soluto e la formazione di schiuma; d'altra parte una temperatura troppo bassa impedisce il passaggio della corrente e provoca separazione di sostanza solida tra i due elettrodi. In ogni modo si può riuscire, mediante la miscela di ghiaccio e sale, a mantenere le oscillazioni tra $-5°$ e $+5°$, intervallo ottimo per avere uno sviluppo regolare di gas. Si può tutt'al più interrompere di quando in quando la corrente,

Eliminata da principio l'aria dell'apparecchio mediante CO_2 pura, si incominciò a raccogliere il gas, che si svolge bolla a bolla e passa nel gasometro. Lo sviluppo del gas è molto regolare e la miscela gasosa si mantiene di composizione abbastanza costante. Il liquido si tiene leggermente acido facendo arrivare, durante l'operazione, piccole quantità di acido glutarico automaticamente mediante il tubo di carico che si trova nel tubo che conduce l'anidride carbonica nell'apparecchio. Aggiungendo al liquido una piccola quantità di tintura di tornasole, si può verificare ad ogni istante se la soluzione si mantiene nelle condizioni volute.

Si eseguirono delle analisi, col metodo esatto di Hempel, sulla miscela gasosa svolgentesi dalla decomposizione, non tenendo conto, naturalmente, della CO_2 se non quando si ebbe la certezza che tutta quella introdotta da principio per cacciar l'aria era stata eliminata.

Ecco il risultato della prima analisi:

I. 10 V — 2 $\frac{1}{2}$ A, t = $-5°$ a $+5°$.

Raccolti cc. 500 di gas privato di CO_2 mediante KOH.

Br assorbisce	cc. 4,1	—	4,5 %	(idrocarburi non saturi).
Idrosolfito	» 15,0	—	15,3 »	(ossigeno).
Soluz. ramosa	» 1,4	—	1,1 »	(CO).

[1] Al prof. A. Menozzi, che ebbe la cortese condiscendenza di mettere a mia disposizione la derivazione elettrica del suo laboratorio, rinnovo qui i più sentiti ringraziamenti.

Inoltre rimangono ancora dei composti del carbonio non assorbibili dal bromo, perchè 20 cc. del gas rimanente esplosi con aria danno ancora circa 1 cc. di CO_2.

II. Questo campione fu raccolto su mercurio per poter dosare anche l'anidride carbonica:

22 % di CO_2
5,4 » » idrocarb. n. sat.
17,0 » » ossigeno;

nessuna traccia di CO; 20 cc. di gas restante diedero, dopo esplosione, un cc. ca. di CO_2.

Per la determinazione degli idrocarburi non saturi preferii farli assorbire da acqua di bromo satura, anzichè dall'acido solforico, perchè credevo che l'azione di quest'ultimo fosse più energica sul trimetilene eventualmente presente, e dovendo cercare quest'ultimo, per il quale non esiste una reazione netta che lo differenzi dal propilene ordinario, desideravo almeno di fissarlo, se possibile, separatamente. Del resto, l'assorbimento da parte dell'acqua di bromo si mostra, come ho potuto constatare a più riprese, eccellente, non ostante il Winkler la sconsigli [vero è che il W. dice solo che l'acqua di bromo non fissa tutto il gas preparato da alcool con acido solforico, come fa invece l'acido solforico; del resto il W. stesso confessa che il gas sfuggito all'azione del Br. anzichè odore di etilene, sa di idrocarburo aromatico] (1).

L'ossigeno fu assorbito con soluzione recente e spessissimo rinnovata di idrosolfito alcalino, ed il CO con soluzione cloridrica di cloruro rameoso (2).

Avendo constatato dunque la presenza di idrocarburi non saturi e non potendo con piccole quantità di gas procedere ad una identificazione, tanto più che il percento di essi si manteneva sempre piuttosto basso, sottoposi a decomposizione elettrolitica, a più riprese, una maggior quantità di glutarato potassico per accumulare materiale sufficiente all'analisi. Affinchè non vi fosse causa di perdita, data la non piccola solubilità nell'acqua di entrambi gli idrocarburi in questione, disposi l'apparecchio in guisa da fissare il gas, se possibile, direttamente prima di farlo venire in contatto coll'acqua del gasometro; perciò, appena uscito dall'apparecchio a decomposizione e privato attraverso KOH dal CO_2 che l'accompagnava, il gas veniva fatto passare in un apparecchino di Liebig contenente poco bromo; si poteva così fissare il propilene ed in parte anche il trimetilene eventualmente formatosi. Furono raccolti in tutto 8400 cc. di gas spoglio di CO_2 e di idrocarburi non saturi corrispondenti cioè a circa 11 litri di gas di decomposizione. La decomposizione

(1) Zft. f. analyt. Ch. 28, 282.

(2) Nella prima parte di queste ricerche ebbi a compagno il dott. A. Coppadoro, che mi riesce gradito ringraziare anche da questo posto.

lunga e, date le condizioni del laboratorio, malagevole, richiedette alcuni giorni, dovendosi interrompere di frequente; in media si poteva raccogliere in due ore, circa un litro di gas nel gasometro. Il bromo dell'apparecchio a bolle fu quasi completamente decolorato.

Eliminato rapidamente, con soluzione diluita di potassa, l'eccesso di bromo, lavato bene il bromuro formatosi ed essiccato su $CaCl_2$ fu sottoposto ad analisi.

Il punto di ebullizione, determinato rigorosamente, risultò perfettamente netto, come si conviene a prodotto puro; il palloncino, che conteneva il bromuro, scaldato in bagno ad olio a 145°, lasciò distillare il prodotto *fino all'ultima traccia tra 141-142°*, termometro nel vapore (bibromuro di propilene ordinario bolle a 141,6°), permettendo così di escludere subito che bromuro di trimetilene fosse presente anche in piccole tracce (questo bolle a 165° circa).

Avendo a disposizione una quantità sufficiente di bromuro, feci una determinazione quantitativa di Br.:

Trovato	Calcolato per $C_3H_6Br_2$
79,08	79,21 %

I caratteri fisici del composto e specialmente il suo punto di ebollizione nettamente definito, non avrebbero lasciato alcun dubbio sull'assenza del trimetilene nei gas di decomposizione, perchè ben che questo idrocarburo venga assorbito più lentamente, pure non isfugge totalmente all'azione dell'alogeno, come ha potuto accertare Freund (1) con una serie di sperimenti confermati poi da Gustavson e da altri (2); tuttavia per esser certo che non rimanevano più nel gas idrocarburi C_nH_{2n}, tanto più che il propilene ottenuto si mostrava in quantità inferiore a quello che aveva indicato presente l'analisi (ca. gr. 3, mentre, calcolato sull'analisi fatta, per un contenuto di 5 %, si doveva ricavarne almeno 5 gr.) (3), il gas rimanente (ca. 8400 cc.) fu fatto passare un'altra volta *lentamente* su una quantità maggiore di Br, per tentar di fissare il trimetilene eventualmente formatosi e sfuggito ad un primo assorbimento. Il bromo però questa volta non lasciò indietro, nel lavaggio con KOH, alcuna gocciolina di olio, e solo il liquido manifestava odore etereo, proveniente certo da bromuro formato da tracce di propilene sfuggito al primo assorbimento, trovandosi l'idrocarburo in uno stato di diluizione abbastanza

(1) J. pr. Ch. [2] 26 367, 1882.

(2) J. pr. Ch. [2] 36-300; cfr. Ber. XXXI, 3067, ecc.

(3) Ciò si spiega col fatto che durante la successiva diluizione della soluzione sottoposta alla elettrolisi, si forma in minor quantità l'idrocarburo.

forte nella miscela gasosa. Una terza volta fatto passare il gas su altro bromo non si avvertì più neanche l'odore di bromuro organico. Si poteva sperare così che tutto l'idrocarburo assorbibile dal bromo, fosse eliminato dal gas in esame e si aveva diritto a credere che trimetilene non fosse presente.

Ma poichè si poteva obbiettare, esser possibile che il trimetilene nel passare per bromo in quelle condizioni, subisse una trasformazione completa in propilene ordinario, o potesse, a quella diluizione, sfuggire all'assorbimento da parte dell'alogeno, credetti opportuno di verificare per prova diretta il fatto, aggiungendo al gas stesso del trimetilene appositamente preparato, in quantità corrispondente alla quantità di propilene trovato, e di provare a farlo assorbire dal bromo. Preparato il trimetilene dal bibromuro col metodo di Gustavson [1] (riduzione mediante Zn in soluzione alcoolica) e lavatolo perfettamente dal propilene [2] mediante soluzione concentrata di $KMnO_4$, lo aggiunsi, nella quantità voluta, al gas rimasto ed in disparte, nella stessa proporzione, ad una miscela di idrogeno ed ossigeno avente press'a poco la composizione del gas elettrolitico. Queste due mescolanze gassose condotte su bromo *nelle identiche condizioni* tenute per il gas primo proveniente dalla decomposizione dell'acido, diedero un bromuro avente un punto di ebollizione che va da 142° a 167° e cioè circa un terzo passò da 142° a 150°, il resto da 150° a 167°. Inoltre solo metà dell'idrocarburo aggiunto restava nel bromo durante il primo assorbimento; il secondo passaggio forniva ancora del bromuro, in minor quantità, ma *della stessa composizione* e così un terzo ed un quarto.

E questo dimostra che una parte del trimetilene viene in quel caso trasformato dal bromo in propilene ordinario, come già aveva constatato il Gustavson [3], ma più della metà resta assorbito come trimetilene e dà il bromuro corrispondente.

Si può dunque escludere con sicurezza la presenza di trimetilene nel gas elettrolitico proveniente da decomposizione del gluturato potassico nelle condizioni indicate.

Non restava che togliere il dubbio che il propilene potesse ripetere la sua origine da acido pirotartarico ordinario, esistente come impurezza dell'acido glutarico, nonostante le ripetute cristallizzazioni fatte per allontanare

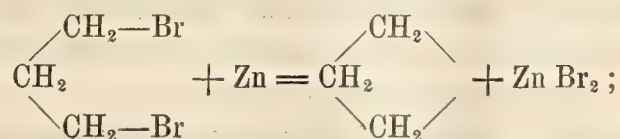
(1) Loc. cit.

(2) Ho adoperato, per la preparazione del trimetilene, del bibromuro di Kahlbaum, il quale non ha assolutamente un punto di ebullizione fisso e si può dividere in frazioni che vanno da sotto 160° fin sopra 170° e che raccolte separatamente anche in un intervallo di men che mezzo grado C., danno alla reazione con Zn, una buona quantità di gas, che il $KMnO_4$ ossida molto facilmente (propilene?). Sto presentemente studiando questi fatti, che mi sembrano in contraddizione con quanto dice il Gustavson.

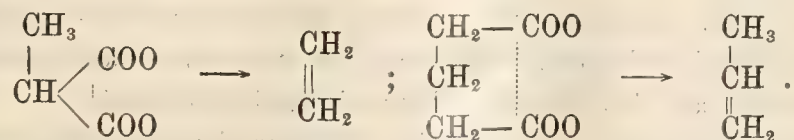
(3) J. pr. Ch. 59, 302; C. R. 128, 437.

le sostanze estranee eventualmente presenti. Profittando della proprietà che ha il sale di zinco dell'acido glutarico di cristallizzare facilmente in aghetti anidri quasi insolubili in acqua a freddo, mentre il corrispondente sale dell'acido pirotartarico ordinario è facilmente solubile, ho potuto ottenere acido glutarico, che sotto questo rapporto non poteva essere sospetto e che sottoposto all'azione della corrente nelle stesse condizioni dell'altro, diede un gas che si mostrava di composizione quasi identica a quello ottenuto precedentemente e cedeva circa 5 °/₀ all'acqua di bromo [1]. Qui ho creduto sufficiente la prova e ritengo dimostrato che il propilene trovato nella miscela gosoşa nelle condizioni esposte, proviene dalla demolizione della molecola dell'acido glutarico.

Questo non dice però che non si possa, modificando opportunamente l'azione dei vari fattori della decomposizione, ottenere risultati diversi ed anche forse isolare l'idrocarburo ciclico; nè le mie prove si arresteranno qui. Del resto non deve parere strano che il trimetilene non si formi, quando si pensi che le due valenze del residuo organico C_3H_3 devono venir liberate contemporaneamente ed in certo modo tirate vicino una all'altra, perchè possano fissarsi; difatti vediamo come la preparazione si ottenga abbastanza facilmente nella reazione con zinco, in cui si può ammettere che uno stesso atomo metallico si prenda tutti due gli atomi dell'alogeno contemporaneamente, costringendo i due atomi di carbonio estremi ad avvicinarsi; vale a dire, a mettersi in condizioni tali da potersi chiudere ad anello:

$$CH_2\begin{cases}CH_2-Br\\ CH_2-Br\end{cases} + Zn = CH_2\begin{cases}CH_2\\ CH_2\end{cases}\!\!\Big> + Zn\,Br_2\,;$$

mentre nel nostro caso, anche ammettendo che i due gruppi COO escano contemporaneamente, non c'è ragione perchè il residuo debba inflettersi e porre le due valenze libere una di fronte all'altra.

D'altra parte il Petersen ha già constatato la formazione dell'etilene dall'acido isosuccinico, o metilmalonico, ed è chiaro che l'origine di questo idrocarburo si deve ad una reazione analoga a quella che dobbiamo ammettere per l'acido glutarico; ha luogo cioè il passaggio di un atomo di idrogeno da un carbonio all'altro:

$$\begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CH\begin{cases}COO\\ COO\end{cases}\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{array}\;;\quad \begin{array}{l}CH_2-COO\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH_2-COO\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CH_3\\ |\\ CH\\ \|\\ CH_2\end{array}.$$

[1] Quantunque la possibile esistenza di bibromuro di propilene nel bromuro di trimetilene possa far sospettare la formazione di acido pirotartrico ordinario durante la preparazione del glutarico, non mi è ancor riuscito di constatarne la presenza; ma quello che nel caso presente maggiormente interessa, è che io potei escludere in modo assoluto la presenza di acido pirotartrico nelle acque madri del glutarato di zinco.

Il rendimento è molto minore in questo caso (0,5 — 2 %₀ dei gas della decomposizione), che non per l'acido succinico (fino a 24 %) e lo stesso avviene per l'acido glutarico (ca. 5 %) in rapporto al pirotartrico ord. (da 6 a 14 %). Ed è ben naturale che questa reazione non sia troppo favorita dalle condizioni della elettrolisi, perchè il maggior tempo che essa verisimilmente richiede, lascia campo all'ossigeno anodico di spiegare la sua azione ossidante sul residuo organico, prima che questo sia passato allo stato di equilibrio completo, favorendo così le reazioni secondarie.

Per quanto riguarda queste ultime ed i loro prodotti, in massima parte prodotti da ossidazione, è mia intenzione studiarli in modo, per quanto è possibile, esauriente, appena ne avrò accumulato sufficienti quantità.

Fisiologia. — *Ricerche sulla meccanica dell'apparato digerente del pollo. Le funzioni motrici dell'ingluvie.* Nota del dott. Gilberto Rossi, presentata dal Socio G. Fano [1].

Da vario tempo ho fatto oggetto di studio i fenomeni meccanici della digestione negli uccelli; le ricerche che pubblico qui riguardano l'ingluvie; in altre Note mi occuperò dello stomaco ghiandolare e di quello muscolare. Come materiale di studio scelsi i granivori (pollo), perchè in essi è al massimo accentuata la differenziazione tra la parte ghiandolare e quella muscolare dello stomaco e perchè quest'ultimo organo, oltre che alla soluzione di interessanti problemi di fisiologia speciale, si presta anche ad indagini riguardanti molte questioni di indole generale.

Cenni anatomici. — L'ingluvie è una ampia dilatazione dell'esofago, che da qualche cm. sotto la faringe si stende fino alla forchetta dello sterno; Questo organo è situato asimmetricamente; mentre si spinge assai verso la parte destra del collo, sorpassa solo di poco la linea mediana verso sinistra, cosicchè, anche quando è molto ripieno, non comprime le vie respiratorie; esso, restringendosi gradualmente al suo estremo superiore, si continua coll'esofago, dal quale è diviso alla sua estremità inferiore da un restringimento anulare, che corrisponde precisamente alla forchetta dello sterno; innanzi a questa apertura l'ingluvie si estende in un ampio cul di sacco, il quale, se pieno, può sorpassare lo sterno. La struttura delle pareti dell'ingluvie non differisce da quella dell'esofago; lo strato muscolare risulta di due piani: uno di fasci longitudinali, l'altro di fasci trasversali.

Metodi di studio. — Per istudiare le contrazioni dell'ingluvie mi sono servito di un apparecchio simile a quello adoperato da V. Ducceschi [2] in questo

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di fisiologia del R. Istituto di Studi superiori di Firenze.

[2] V. Ducceschi, *Sulle funzioni motrici dello stomaco*, Archivio per le scienze mediche, vol. XXI, pagg. 121-189, 1897.

laboratorio, nelle sue ricerche sulle funzioni motrici dello stomaco. Esso è così composto: un palloncino di gomma, del diametro di circa 3 cm., a pareti piuttosto sottili, per mezzo di una sonda e di un tubo di gomma è in comunicazione con un cannello di vetro che attraverso un tappo arriva sino al fondo di una boccia quasi completamente piena d'acqua. La camera d'aria che resta nella parte più alta della boccia comunica con un tamburo del Marey; il palloncino, la sonda, il tubo di vetro sono completamente pieni d'acqua, la quale, quando il palloncino è compresso, viene respinta nella boccia, causando una diminuzione d'ampiezza nella camera d'aria e un innalzamento della leva del tamburo. Introdotta la sonda fino al punto che si vuol esplorare, ottengo nel palloncino la pressione che desidero alzando più o meno la boccia, la quale, siccome funziona da apparecchio di Mariotte, mantiene da allora in poi costante la pressione, che generalmente è soltanto di pochi centimetri d'acqua.

Le ricerche furono fatte su un grosso gallo e su cinque galline, tutti animali molto docili e che da molto tempo servivano ai miei esperimenti.

Per quanto fissati in appositi e adatti apparecchi di contenzione, gli animali con i continui movimenti disturbavano l'esperienza e rendevano impossibile la registrazione continuata dei fenomeni che volevo studiare; potei ovviare, però, a questa difficoltà senza ricorrere all'azione dei narcotici, facendo oscillare davanti al pollo in esperimento la fiammella di una lampadina a gas, sospesa, che, quasi ipnotizzandolo, bastava a tenerlo immobile per lunghissimo tempo. Naturalmente nel fare queste indagini ho sempre preso tutte le precauzioni per evitare il raffreddamento che negli uccelli si produce tanto facilmente durante l'immobilità prolungata, involgendo l'animale in coperte e tenendolo in ambiente ben riscaldato.

Un'altra serie d'indagini fu volta a determinare i cambiamenti di posizione che subiscono i corpi ingeriti e la disposizione che essi assumono nell'ingluvie: impiegai a tale scopo il metodo che Grützner [1] adoperò per lo stomaco dei mammiferi, e che consiste nel far inghiottire successivamente poltiglie di vario colore, nel congelare l'animale e nello studiare la stratificazione degli alimenti, con una serie di sezioni.

Infine volsi le mie ricerche a studiare gli effetti dei varî stimoli portati nella muccosa dell'ingluvie.

Stimoli meccanici. — Sono prodotti aumentando o diminuendo rapidamente la pressione nel palloncino, oppure imprimendo movimenti più o meno forti a un'asticella che passa attraverso alla sonda, che in queste indagini adopero a doppia parete; gli stimoli prodotti nella prima maniera, possono essere solo di debole e di mediocre intensità, ma hanno il vantaggio di essere facilmente graduabili.

[1] Grützner P., *Ueber Bewegungen des Mageninhaltes.* Compte rendu du V^e Congrès international de Physiologie, Turin, 1901. Archives Italiennes de Biologie, tom. XXXVI, pag. 29, 1901.

Stimoli termici. — Per produrre tali stimoli introduco nell'ingluvie dell'acqua a diverse temperature, facendola passare per una delle due cavità che attraversano la sonda doppia.

Stimoli chimici. — La tecnica non differisce da quella adoperata per gli stimoli termici: invece di acqua introduco le soluzioni delle sostanze che voglio esaminare come stimolanti.

Stimoli elettrici. — La corrente passa attraverso a due conduttori bene isolati, accolti entro la sonda, che terminano vicino al palloncino di gomma a una distanza tra loro di circa 1 cm. Come sorgente elettrica adopero il sistema di accumulatori del nostro laboratorio, ciascuno dei quali ha una tensione di 2 Volts; per gli stimoli faradici intercalo al circuito un induttorio a slitta del Du Bois-Reymond; un segnale Deprez indica nel tracciato la durata dello stimolo. Nel corso dell'esposizione chiamerò deboli gli stimoli ottenuti con un accumulatore e la slitta semiabbassata, mediocri quelli con un accumulatore e la slitta chiusa, forti quelli con due accumulatori.

RISULTATI.

Funzioni motrici dell'ingluvie.

I movimenti dell'ingluvie furono già segnalati da Brown-Sequard (1) e furono registrati dal Doyon (2) il quale però dice soltanto che « les mouvementes sont faibles et lents. Chez un animal à jeun, le jabot est généralement au repos ». Fin dalle mie prime ricerche mi potei subito convincere che le contrazioni hanno caratteri differenti nelle varie porzioni dell'ingluvie e che a seconda di questi caratteri si possono distinguere nell'organo tre segmenti: uno superiore che corrisponde al terzo più alto; uno medio che comprende il terzo medio e il cul di sacco; uno inferiore che comprende il terzo più basso e l'apertura di egresso.

Segmento superiore. — Appena introdotto il palloncino, le pareti dell'ingluvie presentano una serie di contrazioni ritmiche, che, continua da principio, viene in seguito interrotta da pause sempre più lunghe, le quali sono intercalate a piccoli gruppi di 3-6 atti contrattorî. Se l'organo è ripieno di cibo, le singole contrazioni sono ampie, ben distinte tra loro, della durata di 8″-10″; ciascuna di esse risulta di un periodo contrattorio piuttosto lento, spesso accompagnato da piccole contrazioni secondarie, seguito da un periodo espansorio più rapido ed è divisa dalla contrazione che segue immediatamente da una

(1) Brown-Sequard. Soc. de Biol. 1850, pag. 83 (citato da Doyon).

(2) M. Doyon, *Contribution à l'étude des phénomènes mécaniques de la digestion gastrique chez les oiseaux.* Arch. de Physiologie normale et pathologique, 1894, XXVI, pag. 875.

pausa di 5'-10" (fig. 1). Dopo qualche tempo da che è introdotto il palloncino, il tracciato è rappresentato da piccoli gruppi di 3-5 contrazioni intercalate con pause di qualche minuto.

Fig. 1. — Contrazioni del segmento superiore dell'ingluvie piena di cibo. (Il tracciato inferiore segna il secondo).

Se l'ingluvie è vuota, le singole contrazioni sono meno nette, meno ampie, fuse tra loro e accompagnate da contrazioni secondarie e terziarie, e cessano completamente qualche minuto dopo che è stato introdotto il palloncino.

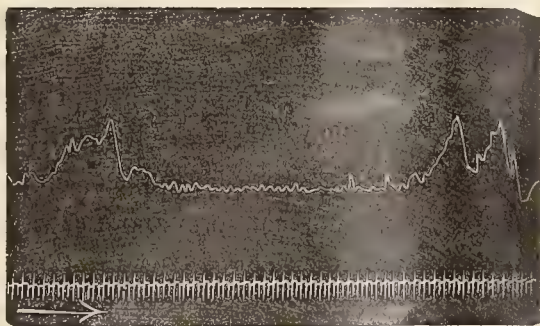



Fig. 2. — Contrazioni della parte anteriore del segmento medio dell'ingluvie piena di cibo. (Le piccole oscillazioni sono dovute ai movimenti respiratorî).

Segmento medio. — Esso, a differenza degli altri due, spesso rimane in stato di assoluto riposo, anche quando l'ingluvie è piena di cibo. Le sue contrazioni sono irregolari per ritmo ed ampiezza ed intercalate con lunghe pause; generalmente su una lenta onda primaria di contrazione se ne elevano altre secondarie e terziarie (fig. 2). La parete posteriore del segmento medio per i caratteri delle sue contrazioni somiglia al segmento superiore.

Segmento inferiore. — L'introduzione del palloncino provoca una serie di movimenti contrattorî ritmici, uguali tra loro, regolarissimi, che impiegano per compiersi circa 6″, e che non sono separati tra loro da una vera pausa, come si può vedere benissimo nel tracciato rappresentato nella figura 3. Qualche tempo dopo l'introduzione del palloncino questa serie è interrotta

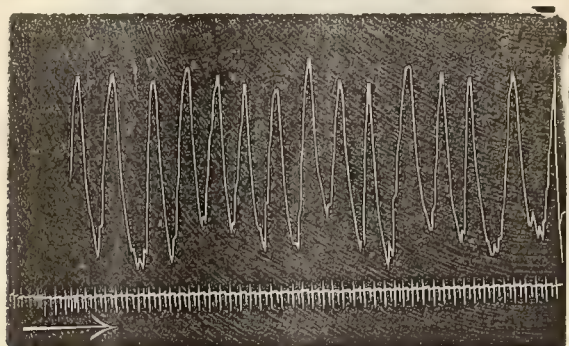



Fig. 3. — Contrazioni del segmento inferiore dell'ingluvie.

da pause brevi (1 o 2 minuti) se l'ingluvie è distesa dal contenuto; assai più lunghe (5-6 minuti) se essa è vuota; un riposo assoluto non si riscontra mai in questa regione.

Irritabilità dell'ingluvie.

Stimoli meccanici. — Stimoli meccanici leggeri, quali possono essere quelli causati da deboli variazioni di pressione nel palloncino o da piccoli movimenti impressi all'asta che attraversa la sonda, provocano in tutti e tre i segmenti dell'ingluvie una lunga serie di contrazioni ampie e regolari: il segmento inferiore è il più irritabile, meno lo è quello superiore, ancora meno quello medio: tutti e tre i segmenti sono più irritabili quando l'ingluvie è distesa dal cibo, che quando le sue pareti sono rilasciate.

Stimoli molto intensi non solo non provocano contrazioni, ma arrestano istantaneamente quelle che già esistessero.

A proposito di stimoli meccanici, va notato che ogni movimento del collo dell'animale fa insorgere un certo numero di contrazioni in tutte le porzioni dell'ingluvie, quando questa è carica di materiali ingeriti: se si pensa ai movimenti che gli uccelli fanno continuamente col collo, appare chiaramente quale importanza questo fatto debba avere nel facilitare il passaggio del cibo nello stomaco. Questa importanza è del resto confermata da un dato sperimentale: una stessa quantità di grano, che nel pollo libero resta nell'ingluvie un quarto d'ora, vi resta invece più di mezz'ora, se l'animale è immobilizzato. Non occorre che io dica che prima delle due esperienze l'animale era tenuto digiuno uno stesso numero di ore.

Stimoli termici. — Qualche centimetro cubo di acqua, se alla temperatura di 35° a 45°, non produce effetti sensibili; se verso i 50° o sotto i 15°, ha effetti inibitorî; se infine la temperatura dell'acqua supera i 50°, gli effetti sono differenti nelle varie porzioni dell'ingluvie: nel segmento inferiore si ha fortissimo innalzamento del tono ed arresto delle contrazioni; nel segmento medio pure fortissimo aumento della tonicità accompagnato dalla insorgenza di ampie e irregolari contrazioni antiperistaltiche: nel segmento superiore insorgenza di contrazioni identiche non accompagnate da aumento del tono. Cinquanta secondi o un minuto dopo l'introduzione dell'acqua calda, l'animale vomita.

Fig. 4. — Arresto delle contrazioni del segmento superiore dell'ingluvie prodotto da due forti punture alla zampa.

Stimoli chimici. — L'introduzione di qualche cc. di soluzione al 2 o 3 °/₀ di acido cloridrico o di idrato potassico produce fenomeni motorî del tutto simili a quelli dell'acqua calda, e vomito.

Stimoli elettrici. — Stimoli faradici deboli (1 accumulatore e la slitta semichiusa) hanno azione eccitomotrice nelle tre regioni dell'ingluvie e specialmente in quella inferiore; stimoli più intensi hanno invece azione inibitrice. Le correnti continue, se abbastanza intense (3 accumulatori), provocano una unica contrazione al momento d'apertura o di chiusura.

Stimoli portati alla superficie del corpo dell'animale. — Forti stimoli di qualunque natura portati in qualunque parte del corpo, arrestano per qualche tempo le contrazioni dell'ingluvie (fig. 4).

Maniera di disporsi dei materiali alimentari nell'ingluvie.

I materiali alimentari, man mano che arrivano nell'ingluvie, respingono nel cul di sacco quelli arrivati innanzi e si infossano lungo la parete poste-

riore, e siccome in questa parete le contrazioni sono assai più energiche che nel cul di sacco, avviene spesso che le sostanze ingerite dopo, giungono allo stomaco più presto di quelle ingerite prima.

Le funzioni motrici dell'ingluvie dopo il taglio dei nervi vaghi.

Le conseguenze del taglio dei nervi vaghi nell'apparato digerente degli uccelli furono già studiate, ed io di esse non mi occuperò; ma che io sappia non furono fatte registrazioni grafiche delle contrazioni nelle varie porzioni del tubo digerente in tempi successivi, dopo la sezione. Doyon [1], che si occupò di questo argomento, si limitò solo agli effetti immediati.

Le mie esperienze furono condotte tagliando i nervi vaghi al collo, il più alto possibile al disopra dell'ingluvie (in due animali contemporaneamente dai due lati, in un terzo prima a destra e tre giorni dopo a sinistra) e scrivendo i movimenti contrattori dell'organo il primo giorno ogni sei, poi ogni otto ore.

La sezione di uno solo dei nervi vaghi provoca nei due segmenti inferiori dell'ingluvie e nella parte di esofago sottostante rallentamento e irregolarità nel ritmo delle contrazioni; ma questi fenomeni durano solo poche ore; le funzioni si ristabiliscono poi regolarmente.

Dopo la sezione dei due nervi vaghi non appariscono alterazioni sensibili nelle proprietà contrattili della porzione di esofago situata al di sopra dell'ingluvie e nel segmento superiore di questa; un arresto assoluto, che persiste sino alla morte, si produce invece nei due segmenti inferiori e nella restante porzione di esofago.

Stimolazione dei nervi vaghi.

Per quanto Doyon [2] abbia recentemente studiato gli effetti della stimolazione del vago nell'ingluvie, non ho creduto inutile di riprendere queste esperienze, tenendo maggior conto che egli non abbia fatto, dello stato di attività o di riposo in cui si trovano le pareti dell'organo nel momento in cui viene applicato lo stimolo.

Le differenze tra i miei risultati e quelli del Doyon derivano specialmente dal fatto che io ho studiato separatamente le varie porzioni dell'ingluvie. Infatti Doyon dice che la stimolazione del moncone periferico di uno o di tutti e due i vaghi produce nell'ingluvie innalzamento del tono accompagnato da leggere inflessioni secondarie, e ciò corrisponde a quanto ho tro-

[1] M. Doyon, *Recherches expérimentales sur l'innervation gastrique des oiseaux.* Arch. de Physiol. normale et pathologique, 1894, XXVI, pag. 887.

[2] Loco citato.

vato io nel segmento medio; non così corrispondono i risultati per il segmento inferiore, nel quale, secondo i miei esperimenti, tale stimolazione fa insorgere una serie di forti contrazioni che si prolunga generalmente tutto il tempo che dura la stimolazione, e neppure corrispondono per ciò che riguarda il segmento superiore, nel quale la stimolazione del vago non esplica nessuna azione o tutto al più ne esplica una debolissima. Questa azione eccitomotrice nelle due porzioni inferiori si manifesta solo se l' ingluvie è in riposo, se invece essa è in attività motoria, la stessa stimolazione ha azione inibitrice.

CONCLUSIONI.

L' ingluvie presenta differenti tipi di contrazione nelle varie regioni.

I movimenti del segmento superiore sono la continuazione di quelli peristaltici dell'esofago: quando l' ingluvie è distesa, le contrazioni sono raccolte in piccoli gruppi separati da pause più o meno lunghe; quando l' ingluvie è vuota, le pareti sono in assoluto riposo.

Il segmento medio spesso è completamente inerte anche quando l' ingluvie è ripiena e gli altri segmenti sono in attività; le contrazioni sono qui più deboli, ma con caratteri simili a quelli della regione soprastante.

Nel segmento inferiore non ho potuto mai mettere in evidenza un periodo di riposo che durasse qualche tempo; le contrazioni si differenziano per i loro caratteri da quelli delle altre porzioni; sono più frequenti, più brevi, si seguono immediatamente l' uno all'altro senza esser divisi da una vera pausa; i gruppi contrattorî sono assai più lunghi.

La eccitabilità dell' ingluvie è in ordine crescente così disposta: segmento medio, segmento superiore, segmento inferiore: gli effetti degli stimoli oltre che dalla loro intensità (deboli eccitomotori, forti inibitorî) dipendono anche dallo stato di attività o di riposo in cui l'organo si trova al momento della stimolazione; quegli stessi stimoli che durante il riposo sono eccitomotori, sono inibitori durante l'attività. Interessante è il fatto dell'arresto che gli stimoli dolorosi, portati in qualunque parte del corpo, producono sull' ingluvie. A proposito degli stimoli torna qui acconcio far osservare la grande importanza che rispetto all'ingluvie hanno i movimenti del collo nell' eccitarne le contrazioni e nel facilitarne lo svuotamento.

Nel loro insieme le funzioni motrici dell' ingluvie hanno molti punti di contatto con quelli dello stomaco di alcuni mammiferi (cane), punti di contatto che non sembrano fortuiti, quando si pensa alla somiglianza di forma (grande e piccola curvatura, cul di sacco, anello muscolare che circonda l'orifizio di egresso) e, sino a un certo punto, alla somiglianza di funzione meccanica tra i due organi.

L'ingluvie, come lo stomaco di altri animali, può votarsi col vomito, l'apertura inferiore si restringe, le pareti del cavo si contraggono, e il contenuto è spinto all'esterno da ampie contrazioni antiperistaltiche.

La stimolazione del nervo vago ha azione manifesta solo nelle due regioni più basse dell'ingluvie: essa è eccitomotrice od inibitrice a seconda delle condizioni funzionali in cui si trova l'ingluvie.

Dopo la sezione dei due nervi vaghi, fatta al disopra di tutte le ramificazioni che terminano all'ingluvie, si conservano nella regione più alta di quest'organo quei movimenti che per contro vengono a mancare nelle due porzioni inferiori.

ELEZIONI DI SOCI

Colle norme stabilite dallo Statuto e dal Regolamento, si procedette alle elezioni di Soci e Corrispondenti dell'Accademia. Le elezioni dettero i risultati seguenti per la Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali:

Furono eletti Soci nazionali:

Nella Categoria I, per la *Matematica*: Bertini Eugenio.
Nella Categoria IV, per l'*Agronomia*: Menozzi Angelo.

Furono eletti Corrispondenti:

Nella Categoria I, per la *Matematica*: Arzelà Cesare; per l'*Astronomia*: Rajna Michele; per la *Geografia matematica e fisica*: Leonardi Cattolica Pasquale.

Nella Categoria II, per la *Fisica*: Cantone Michele.

Nella Categoria III, per la *Geologia e Paleontologia*: Di Stefano Giovanni.

Nella Categoria IV, per l'*Agronomia*: Saccardo Pier Andrea.

Furono inoltre eletti Soci stranieri:

Nella Categoria I, per la *Matematica*: Appel Paolo e Gordan Paolo; per l'*Astronomia*: Loewy Maurizio; per la *Geografia matematica e fisica*: von Zachariae Giorgio.

Nella Categoria II, per la *Fisica*: Hittorf Giovanni.

Nella Categoria III, per la *Geologia e Paleontologia*: Gilbert Carlo.

CORRISPONDENZA

Pervenne all'Accademia un piego suggellato, inviato dalla signorina Velia Ghilardi per esser deposto e conservato negli Archivi accademici.

V. C.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia sino al 7 agosto 1904.

Fisica matematica. — *Le deformazioni ausiliarie nei problemi alterni d'equilibrio elastico.* Nota del Corrispondente C. SOMIGLIANA [1].

1. Come si è visto, la determinazione della deformazione nei problemi alterni considerati era ridotta alla costruzione di una deformazione speciale ausiliaria, la quale godesse delle seguenti proprietà: 1° di avere un punto di infinito isolato di 1° ordine nello spazio S occupato dal corpo elastico; 2° di essere rappresentata *in tutto lo spazio* da un vettore-spostamento costituente un campo simmetrico, ed antisimmetrico, rispetto al gruppo dei piani, che dividevano lo spazio in campi simmetrici o congruenti ad S. Tali deformazioni ausiliarie risultavano così perfettamente analoghe, dal punto di vista analitico, alle funzioni con cui si risolvono i problemi d'elettrostatica col metodo di Green. Però il metodo indicato per determinarle portava ad espressioni assai complicate, in quanto ogni terna del gruppo di integrali, di cui erano composte, si otteneva da una terna iniziale mediante due sostituzioni ortogonali applicate rispettivamente alle variabili indipendenti ed alle componenti del vettore-spostamento.

Mi propongo ora di stabilire alcune proprietà che permettono di costruire in modo assai semplice le deformazioni ausiliarie considerate, e servono anche a metterne in chiara luce la struttura analitica.

[1] Continuazione della Nota a pag. 307 del vol. XIII, 1° sem. 1904.

Consideriamo, come nella Nota *Sul principio della immagini di Lord Kelvin e le equazioni della elasticità* [1], un mezzo elastico cristallino avente per piani di simmetria i piani $z = \text{cost}$. Noi potremo scrivere le equazioni d'equilibrio sotto la forma

$$(1) \qquad \Delta_{i1}\, u + \Delta_{i2}\, v + \Delta_{i3}\, w = 0 \qquad i = 1, 2, 3$$

dove le Δ_{is} sono simboli di operazioni che si riducono a somme di derivate seconde con coefficienti costanti. Gli integrali di questo sistema, come quelli delle equazioni generali, si possono esprimere mediante tre funzioni φ, ψ, χ le quali soddisfacciano alla unica equazione

$$\begin{vmatrix} \Delta_{11} & \Delta_{12} & \Delta_{13} \\ \Delta_{12} & \Delta_{22} & \Delta_{23} \\ \Delta_{13} & \Delta_{23} & \Delta_{33} \end{vmatrix} f = \Delta f = 0 .$$

mediante le formole

$$(2) \qquad u, v, w = F_{i1}\, \varphi + F_{i2}\, \psi + F_{i3}\, \chi \qquad i = 1, 2, 3$$

dove le F_{is} sono le operazioni rappresentate dai minori corrispondenti al termine F_{is} nel determinante simbolico precedente [2]. Le tre funzioni φ, ψ, χ possono chiamarsi come già feci in altra occasione, la *terna generatrice* degli integrali u, v, w.

Ora conviene osservare che se invertiamo la direzione dell'asse delle z, cioè mutiamo z in $-z$, le operazioni

$$\Delta_{11}, \Delta_{22}, \Delta_{33}, \Delta_{12}$$

rimangono invariate di forma, mentre le operazioni

$$\Delta_{13}, \Delta_{23}$$

mutano di segno. Ne segue che anche le operazioni

$$F_{11}, F_{22}, F_{33}, F_{12}$$

rimangono invariate, mentre mutano di segno le

$$F_{13}, F_{23} .$$

Ora, tenendo conto di questa osservazione, se noi nei secondi membri delle (2) mutiamo z in $-z$, questi divengono

$$\begin{aligned} F_{11}\, \varphi(x, y, -z) + F_{12}\, \psi(x, y, -z) - F_{13}\, \chi(x, y, -z) \\ F_{12}\, \varphi(x, y, -z) + F_{22}\, \psi(x, y, -z) - F_{23}\, \chi(x, y, -z) \\ -F_{13}\, \varphi(x, y, -z) - F_{23}\, \psi(x, y, -z) + F_{33}\, \chi(x, y, -z). \end{aligned}$$

Di qui segue immediatamente che gli integrali riflessi, rispetto al piano $z = 0$, degli integrali (2), cioè le funzioni

$$u' = u(x, y, -z) \;,\; v' = v(x, y, -z) \;,\; w' = -w(x, y, -z)$$

[1] Vol. XI di questi Rendiconti, 1° sem. 1902, pag. 146.

[2] Cauchy, *Exercices d'Analyse et de Physique mathématique*, T. I.

potranno ancora essere rappresentati mediante le (2) stesse, purchè in queste formole alle funzioni φ , ψ , χ si sostituiscono le funzioni

$$\varphi' = \varphi(x , y , - z) \ , \ \psi' = \psi(x , y , - z) \ , \ \chi' = - \chi(x , y , - z).$$

In altri termini, se noi consideriamo le funzioni φ , ψ , χ come le componenti di un vettore (*generatore* degli integrali u , v , w) gli integrali riflessi avranno per vettore-generatore il vettore riflesso.

Questa proprietà può essere assai utile in molti casi, poichè il campo del vettore-generatore è in generale rappresentato da funzioni più semplici di quelle che rappresentano il campo del vettore-spostamento.

2. Un'altra proprietà di cui dovremo far uso è la seguente. Consideriamo un vettore il quale in tutto il campo abbia *direzione costante*, mentre d'altra parte la sua grandezza può variare in modo qualunque. Se l , m , n sono i coseni di questa direzione, esso avrà componenti della forma

$$u = l\Omega(x , y , z) \ , \ v = m\Omega(x , y , z) \ , \ w = n\Omega(x , y , z)$$

essendo $\Omega(x , y , z)$ una funzione qualsiasi. Il vettore riflesso rispetto al piano $z = 0$, avrà per componenti

$$u = l\Omega(x , y , - z) \ , \ v = m\Omega(x , y , - z) \ , \ w = - n\Omega(x , y , - z)$$

ed avrà quindi esso pure direzione *costante* in tutto il campo, e precisamente la direzione simmetrica di quella del vettore primitivo.

Componendo i due campi precedenti noi otterremo un campo simmetrico od antisimmetrico rispetto al piano $z = 0$, ma che non è più, in generale, a direzione costante.

Più in generale supponiamo di avere un gruppo simmetrico di n piani; fissata una direzione arbitraria l_1 , m_1 , n_1, noi possiamo immaginare il gruppo di $2m$ direzioni che insieme alla data sono simmetriche rispetto al gruppo dato dei piani. Questo gruppo di direzioni si otterrà riflettendo successivamente la direzione data sui piani del gruppo in tutti i modi possibili. Indicheremo con l_i , m_i , n_i i coseni di direzione di queste rette ottenute colla operazione di ordine i.

Siano inoltre

$$x_i = x_i(x , y , z) \qquad y_i = y_i(x . y , z) \qquad z_i = z_i(x , y , z)$$
$$i = 1 , 2 , \ldots , 2m$$

le $2m$ sostituzioni dal gruppo che mutano, cioè, un punto qualsiasi x , y , z nei $2m - 1$ rimanenti, secondo l'ordine prestabilito.

Partendo dal vettore

$$u_1 = l_1\,\omega(x , y , z) \qquad v_1 = m_1\,\omega(x , y , z) \qquad w_1 = n_1\,\omega(x , y , z)$$

noi otterremo, per ciò che precede, tutti i vettori del gruppo ponendo

$$u_i = l_i\,\omega(x_i , y_i , z_i) \qquad v_i = m_i\,\omega(x_i , y_i , z_i) \qquad w_i = n_i\,\omega(x_i , y_i , z)$$

cioè *i vettori del gruppo saranno tutti a direzione costante, e le loro direzioni formeranno un gruppo di direzioni.*

Il campo simmetrico od antisimmetrico corrispondente si otterrà ponendo

$$(3)\qquad \begin{aligned} u &= \sum_{i=1}^{2m} \varepsilon_i\, l_i\, \omega(x_i\,,y_i\,,z_i) \\ v &= \sum_{i=1}^{2m} \varepsilon_i\, m_i\, \omega(x_i\,,y_i\,,z_i) \\ w &= \sum_{i=1}^{2m} \varepsilon_i\, n_i\, \omega(x_i\,,y_i\,,z_i) \end{aligned}$$

dove $\varepsilon_i = 1$ nel caso della simmetria ed $\varepsilon_i = (-1)^{i+1}$ nel caso dell'antisimmetria.

La costruzione di questi gruppi si ottiene quindi in modo molto semplice: 1° costruendo il gruppo delle $2m$ direzioni $l_i\,,m_i\,,n_i$ simmetriche della direzione data; 2° costruendo le $2m$ funzioni che risultano dalla $\omega(x\,,y\,,z)$ colle $2m$ sostituzioni del gruppo, ossia, possiamo dire costruendo le $2m$ funzioni simmetriche della $\omega(x\,,y\,,z)$ rispetto al gruppo dei piani dati.

3. L'applicazione di questi risultati alla determinazione delle deformazioni ausiliarie precedentemente considerate si può fare immediatamente. Noi possiamo fissare che il campo del vettore-generatore in queste deformazioni ausiliarie sia appunto un campo a direzioni costanti, e allora basterà prendere per la funzione $\omega(x\,,y\,,z)$ un integrale dell'equazione

$$\Delta f = 0$$

e costruire la deformazione generata dal vettore che ha per componenti $\varphi\,,\psi\,,\chi$ i secondi membri delle (3), dove per direzione $l_1\,,m_1\,,n_1$ si è presa una direzione arbitraria.

Si otterrà così una deformazione il cui vettore-spostamento è simmetrico od antisimmetrico rispetto al gruppo dei piani dati. Se poi l'integrale $\omega(x\,,y\,,z)$ non è regolare, ma vien scelto il modo che gli spostamenti corrispondenti abbiano un punto d'infinito isolato di primo ordine, gli spostamenti così costruiti daranno la deformazione ausiliaria cercata. È noto che tali integrali esistono in generale.

Finalmente la direzione $l_1\,,m_1\,,n_1$ potrà poi essere determinata in maniera che nelle formole integrali definitive si ottenga lo spostamento secondo una direzione qualsiasi prefissata.

Questo metodo applicato al caso della isotropia porta a risultati di notevole semplicità ed eleganza. Ne daremo qualche esempio.

4. Le formole (2) per l'isotropia prendono la forma [1]

$$(4)\qquad \left|\begin{aligned} u &= (\omega^2 - \Omega^2)\frac{\partial\Theta}{\partial x} + \Omega^2 \Delta_2 \varphi \\ v &= (\omega^2 - \Omega^2)\frac{\partial\Theta}{\partial y} + \Omega^2 \Delta_2 \psi \\ w &= (\omega^2 - \Omega^2)\frac{\partial\Theta}{\partial z} + \Omega^2 \Delta_2 \chi \end{aligned}\right.$$

[1] Cfr., *Sopra gli integrali delle equazioni della isotropia elastica.* Nuovo Cimento, S. 3, V. 36.

ove

$$\Theta = \frac{\partial \varphi}{dx} + \frac{\partial \psi}{\partial y} + \frac{\partial \chi}{\partial z}$$

e l'equazione cui devono soddisfare le φ, ψ, χ, si riduce di quarto ordine e diviene

$$\Delta_2 \Delta_2 f = 0 .$$

Osservando che le (4) hanno la stessa forma delle equazioni d'equilibrio, si conclude subito che esse sono invarianti per un cambiamento qualsiasi di assi, e che quindi per un tale cambiamento le funzioni φ, ψ, χ verranno sostituite dalle componenti secondo i nuovi assi del vettore (φ, ψ, χ). Questa grandezza vettoriale si presenta quindi spontaneamente nella rappresentazione di una deformazione, come il vettore dello spostamento, il vettore che rappresenta la rotazione elementare, ecc.

Nel caso nostro gli spostamenti, coi quali si dovevano dapprima comporre le deformazioni ausiliarie, risultavano per successive riflessioni dagli spostamenti (13) della Nota precedente, i quali rientrano nella forma (4) quando si ponga

$$\varphi = r \qquad \psi = \chi = 0 .$$

Il campo del loro vettore-generatore è quindi un campo a direzione costante. Noi prenderemo questi spostamenti sotto una forma più generale ponendo

$$\varphi = l_1 r \qquad \psi = m_1 r \qquad \chi = n_1 r$$

ove l_1, m_1, n_1 sono i coseni di una direzione arbitraria. La funzione

$$r = \sqrt{(x-a)^2 + (x-b)^2 + (z-c)^2}$$

viene così a prendere il posto della $\omega(x, y, z)$ delle formole precedenti e le (4) divengono così:

$$(5) \quad \begin{aligned} u_1 &= (\omega^2 - \Omega^2) \frac{\partial}{\partial x} \left(l_1 \frac{\partial r}{\partial x} + m_1 \frac{\partial r}{\partial y} + n_1 \frac{\partial r}{\partial z} \right) + \frac{2\Omega^2}{r} l_1 \\ v_1 &= (\omega^2 - \Omega^2) \frac{\partial}{\partial y} \left(l_1 \frac{\partial r}{\partial x} + m_1 \frac{\partial r}{\partial y} + n_1 \frac{\partial r}{\partial z} \right) + \frac{2\Omega^2}{r} m_1 \\ w_1 &= (\omega^2 - \Omega^2) \frac{\partial}{\partial z} \left(l_1 \frac{\partial r}{\partial x} + m_1 \frac{\partial r}{\partial y} + n_1 \frac{\partial r}{\partial z} \right) + \frac{2\Omega^2}{r} n_1 \end{aligned}$$

La costruzione del gruppo corrispondente si riduce alla costruzione del gruppo delle direzioni simmetriche ad (l_1, m_1, n_1), il che sappiamo fare, ed alla determinazione delle $2m - 1$ funzioni che si ottengono da r colle sostituzioni del gruppo applicate alle variabili x, y, z.

Ora possiamo dimostrare che queste funzioni hanno relazioni molto semplici con r.

Avremo infatti in questo caso

$$\omega(x_i, y_i, z_i) = \sqrt{(x_i - a)^2 + (y_i - b)^2 + (z_i - c)^2}$$

cioè la funzione $\omega(x_i, y_i, z_i)$ è la distanza del punto (a, b, c) dal punto che si ottiene da (x, y, z) colla operazione d'ordine i, che possiamo chiamare S_i. Se ora al sistema dei due punti (x_i, y_i, z_i) (a, b, c) applichiamo l'operazione S_i^{-1} (inversa di S_i) il punto (x_i, y_i, z_i) ritorna in (x, y, z) ed il punto (a, b, c) andrà ad occupare una delle posizioni (a_s, b_s, c_s) che si ottengono da (a, b, c) colle stesse operazioni del gruppo. Ma le operazioni che noi consideriamo non alterano le distanze (essendo o simmetrie o conguenze); avremo dunque

$$\sqrt{(x_i - a)^2 + (y_i - b)^2 + (z_i - c)^2} = \sqrt{(x - a_s)^2 + (y - b_s) + (z - c_s)^2}.$$

Di qui segue che *il gruppo delle funzioni* $\omega(x_i, y_i, z_i)$ *nel nostro caso non è altro che il grurpo delle distanze del punto* (x, y, z) *dai* $2m$ *punti* (a_i, b_i, c_i) [1]. Questa osservazione è assai utile poichè ne segue che gli spostamenti riflessi degli spostamenti (5), rispetto ad un piano qualsiasi del gruppo, si otterranno sostituendo alle costanti a, b, c, ed l_1, m_1, n_1 che compariscono come parametri, le corrispondenti costanti a_s, b_s, c_s, ed l_i, m_i, n_i. La forma degli spostamenti stessi rimane quindi inalterata, per quanto riguarda le variabili indipendenti.

Possiamo ora riassumere il risultato a cui siamo arrivati nel modo seguente.

Fissato un punto $(a_1 . b_1, c_1)$ nello spazio S occupato dal corpo, costruiamo il gruppo dei $2m$ punti (a_i, b_i, c_i) che si ottengono con riflessioni sui piani del gruppo. E analogamente presa ad arbitrio una direzione l_1, m_1, n_1 costruiamo il gruppo analogo di direzioni l_i, m_i, n_i. Poniamo

$$r_i = \sqrt{(x - a_i)^2 + (y - b_i)^2 + (z - c_i)^2}.$$

Le deformazioni ausiliarie che risolvono i due problemi alterni relativi allo spazio S, *sono le deformazioni che hanno rispettivamente per componenti del vettore-generatore*

$$\varphi = \sum_{i=1}^{2m} l_i r_i \qquad \varphi' = \sum_{i=1}^{2m} (-1)^{i+1} l_i r_i$$

$$(6) \qquad \psi = \sum_{i=1}^{2m} m_i r_i \qquad \psi' = \sum_{i=1}^{2m} (-1)^{i+1} m_i r_i$$

$$\chi = \sum_{i=1}^{2m} n_i r_i \qquad \chi' = \sum_{i=1}^{2m} (-1)^{i+1} n_i r_i .$$

Ciascuna di queste due deformazioni serve a determinare, in funzione degli elementi noti al contorno, il valore della espressione

$$(7) \qquad 8\pi\, \Omega^2 \omega^2 (l_1 u + m_1 v + n_1 w)$$

[1] Per uniformità di notazione riterremo i puuti (x_1, y_1, z_1) (b_1, c_1, d_1) come gli stessi di (x, y, z) (a, b, c).

nel punto (a_1, b_1, c_1) cioè *la componente di spostamento secondo una direzione arbitraria, in un punto qualsiasi del corpo.*

Esse risolvono quindi completamente i due problemi di equilibrio considerati.

Le due deformazioni ausiliarie risultano così composte linearmente colle $2m$ deformazioni le cui componenti di spostamento sono

$$(8)\qquad \begin{aligned} u_i &= (\omega^2 - \Omega^2)\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial r_i}{\partial s_i} + 2\Omega^2\frac{l_i}{r_i} \\ v_i &= (\omega^2 - \Omega^2)\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial r_i}{\partial s_i} + 2\Omega^2\frac{m_i}{r_i} \\ w_i &= (\omega^2 - \Omega^2)\frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial r_i}{\partial s_i} + 2\Omega^2\frac{n_i}{r_i} \end{aligned}$$

dove s_i indica la direzione i cui coseni sono l_i, m_i, n_i, cioè si ha

$$\frac{\partial r_i}{\partial s_i} = l_i\frac{\partial r_i}{\partial x} + m_i\frac{\partial r_i}{\partial y} + n_i\frac{\partial r_i}{\partial z}.$$

Ciascuna di queste deformazioni, come è facile verificare, è simmetrica rispetto alla retta l_i, m_i, n_i, in quanto ogni superficie di rotazione che abbia questa retta per asse, conserva questa proprietà anche dopo la deformazione (¹).

Le espressioni integrali definitive che rappresentano il valore della espressione (21) risulteranno analogamente composte con $2m$ termini della stessa forma e che differiranno unicamente pei valori dei parametri $a_i, b_i, c_i, l_i, m_i, n_i$.

5. Per fare un'applicazione delle formole precedenti consideriamo il caso del diedro di 60°. I tre piani di simmetria, che si hanno in questo caso, hanno un asse comune e si tagliano a due a due con un angolo di 120°.

Assumiamo questo asse come asse delle z, e come piano zx uno di questi piani, che considereremo anche come origine degli azimut θ in un sistema di coordinate cilindriche.

I tre piani di simmetria corrisponderanno ai valori $\theta = 0$, $\frac{2\pi}{3}$, $\frac{4\pi}{3}$ e possiamo supporre, per fissare le idee, che il diedro occupato dal corpo sia quello contenuto fra i piani $\theta = 0$, $\theta = \frac{\pi}{3}$.

Il gruppo dei punti (a_i, b_i, c_i) è rappresentato in questo caso, come è facile verificare, dalle formole seguenti

(¹) Se infatti si riferisce la deformazione ad un sistema di coordinate polari avente la retta (l_i, m_i, n_i) come asse ed il punto (a_i, b_i, c_i) come polo, si trova per le tre componenti di spostamento U_r, U_θ, U_ω secondo il raggio, il meridiano ed il parallelo rispettivamente

$$U_r = 2\Omega^2\frac{\operatorname{sen}\theta}{r} \qquad U_\theta = -(\Omega^2 + \omega^2)\frac{\operatorname{sen}\theta}{r} \qquad U_\omega = 0.$$

$$a_6 = a_1 \quad a_3 = a_4 = -\frac{1}{2} a_1 - \frac{\sqrt{3}}{2} b_1 \quad a_5 = a_2 = -\frac{1}{2} a_1 + \frac{\sqrt{3}}{2} b_1$$

$$b_6 = -b_1 \quad b_3 = -b_4 = \frac{\sqrt{3}}{2} a_1 - \frac{1}{2} b_1 \quad b_5 = -b_2 = -\frac{\sqrt{3}}{2} a_1 - \frac{1}{2} b_1$$

$$c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = c_5 = c_6 .$$

Più semplicemente in cordinate cilindriche, osservando che i sei punti del gruppo non differiscono che per l'azimut, si ha

$$\theta_{2i} = \frac{2\pi i}{3} - \theta_1 \qquad \theta_{2i-1} = \frac{2(i-1)\pi}{3} + \theta_1 \qquad i = 1, 2, 3$$

per individuarne la posizione nello spazio.

Indicando con ϱ, ϱ_1 le distanze dei punti (x, y, z) (a_1, b_1, c_1) dall'asse, abbiamo anche in coordinate cilindriche

$$r_i = \sqrt{\varrho^2 - 2\varrho\, \varrho_1 \cos(\theta - \theta_i) + \varrho_1^2 + (z - c_1)^2} .$$

Prendiamo ora come direzione (l_1, m_1, n_1) quella dell'asse delle x; la deformazione ausiliaria corrispondente sarà quella che serve a determinare la componente di spostamento secondo questo asse. Pel gruppo di direzioni corrispondente troviamo

$$l_6 = l_1 = 1 \qquad l_2 = l_3 = -\frac{1}{2} \qquad l_4 = l_5 = -\frac{1}{2}$$

$$m_6 = m_1 = 0 \qquad m_2 = m_3 = \frac{\sqrt{3}}{2} \qquad m_4 = m_5 = -\frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$n_1 = n_2 = n_3 = n_4 = n_5 = n_6 = 0 .$$

Quindi per le funzioni φ, ψ, χ, secondo le (6), che indicheremo in questo caso con $\varphi_x, \psi_x, \chi_x$, si ha

$$\varphi_x = r_1 - \frac{1}{2}(r_2 + r_3 + r_4 + r_5) + r_6$$

$$\psi_x = \frac{\sqrt{3}}{2}(r_2 + r_3 - r_4 - r_5)$$

$$\chi_x = 0$$

Analogamente per il vettore $\varphi_y, \psi_y, \chi_y$ che dà la deformazione ausiliaria che serve a determinare la componente secondo l'asse y, si trova

$$\varphi_y = \frac{\sqrt{3}}{2}(r_2 - r_3 - r_4 + r_5)$$

$$\psi_y = r_1 + \frac{1}{2}(r_2 - r_3 + r_4 - r_5) - r_6$$

$$\chi_y = 0 .$$

E finalmente per il vettore $\varphi_z, \psi_z, \chi_z$ si ha

$$\varphi_z = \psi_z = 0$$
$$\chi_z = r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 + r_6 .$$

Le espressioni analoghe per le φ', ψ', χ' corrispondenti al secondo problema si avrebbero da queste mutando segno alle r_i di indice i pari.

Nel caso del diedro e del triedro retto le formole (6) si riducono semplicissime. Nel caso del diedro ad es. indicando con l, m, n i coseni di una direzione arbitraria il gruppo corrispondente è

$$(l, m, n) \; ; \; (-l, m, n) \; ; \; (-l, -m, n) \; ; \; (l, -m, n)$$

e quindi per il vettore-generatore della deformazione che determina la componente di spostamento secondo la direzione (l, m, n) nel primo problema si ha

$$\varphi = l(r_1 - r_2 - r_3 + r_4)$$
$$\psi = m(r_1 + r_2 - r_3 - r_4)$$
$$\chi = n(r_1 + r_2 + r_3 + r_4)$$

e nel secondo problema

$$\varphi' = l(r_1 + r_2 - r_3 - r_4)$$
$$\psi' = m(r_1 - r_2 - r_3 + r_4)$$
$$\chi' = n(r_1 - r_2 + r_3 - r_4) .$$

6. Queste formole sono sucettibili di una generalizzazione interessante al caso del parallepipedo rettangolo. Il passaggio dai gruppi finiti che abbiamo finora considerato a quelli infiniti, che si presentano quando si considera la divisione dello spazio in un numero infinito di parallelepipedi rettangoli mediante tre serie di piani equidistanti (tenendo presente l'enunciato del teorema fondamentale dato in principio della Nota precedente), è così immediato che noi non ci fermeremo a discuterne. Soltanto vi è in questo caso da considerare la quistione della convergenza delle serie, poichè non si ha più a che fare con un numero finito di immagini. Ora anche la convergenza delle serie si può dimostrare in modo facilissimo. Ed è di essa unicamente che ci occuperemo.

Indicheremo con A, B, C gli spigoli del parallelepipedo; e prendiamone, come origine delle coordinate, il centro. Le sei faccie avranno per equazione

$$x = \pm \frac{A}{2} \qquad y = \pm \frac{B}{2} \qquad z = \pm \frac{C}{2}$$

e la triplice infinità delle immagini di un punto di coordinate a, b, c contenuto nel parallelepipedo dato, è determinata dalle formole

$$\begin{aligned} a_{\lambda,\mu,\nu} &= \lambda A + (-1)^\lambda a \\ b_{\lambda,\mu,\nu} &= \mu B + (-1)^\mu b \\ c_{\lambda,\mu,\nu} &= \nu C + (-1)^\nu c \end{aligned} \tag{9}$$

dove per λ, μ, ν si devono prendere tutti i numeri positivi e negativi compreso lo zero. Quindi si dovranno considerare le distanze

$$r_{\lambda,\mu,\nu} = \sqrt{(x - \lambda A - (-1)^\lambda a)^2 + (y - \mu B - (-1)^\mu b)^2 + (z - \nu C - (-1)^\nu c)^2}.$$

Analogamente per il gruppo delle direzioni (l_i, m_i, n_i) simmetriche rispetto alle tre serie di piani si trova subito

$$l_{\lambda,\mu,\nu} = (-1)^\lambda l \qquad m_{\lambda,\mu,\nu} = (-1)^\mu m \qquad n_{\lambda,\mu,\nu} = (-1)^\nu n$$

(in queste formole si ritiene $a_{0,0,0} = a, \ldots l_{0,0,0} = l, \ldots$).

Ora consideriamo nelle espressioni (8) i termini u'_i, v'_i, w'_i che hanno per coefficiente l_i. Sviluppando le derivate si trova

$$u'_i = (\Omega^2 - \omega^2)\frac{(x - a_i)^2}{r_i^3} + (\Omega^2 + \omega^2)\frac{1}{r_i}$$

$$v'_i = (\Omega^2 - \omega^2)\frac{(x - a_i)(y - b_i)}{r_i^3}$$

$$w'_i = (\Omega^2 - \omega^2)\frac{(x - a_i)(z - c_i)}{r_i^3}.$$

Ora essendo

$$\left|\frac{x - a_i}{r_i}\right| \leq 1 \qquad \left|\frac{y - b_i}{r_i}\right| \leq 1 \qquad \left|\frac{z - c_i}{r_i}\right| \leq 1$$

la convergenza delle serie

$$\Sigma\, l_i u'_i \qquad \Sigma\, l_i v'_i \qquad \Sigma\, l_i w'_i$$

estesa ad un gruppo infinito di punti (a_i, b_i, c_i) comunque determinati, risulterà dimostrata quando sia dimostrata la convergenza della serie

$$\Sigma \frac{1}{r_i}$$

estesa allo stesso gruppo di punti.

Considerazioni simili si possono fare per le serie che si ottengono dai termini che nelle (8) dipendono da m_i ed n_i.

La quistione della convergenza delle serie del parallelepipedo nei problemi che stiamo trattando, si riduce così alla convergenza della serie

$$\Psi = \sum_{-\infty}^{+\infty}{}_\lambda \sum_{-\infty}^{+\infty}{}_\mu \sum_{-\infty}^{+\infty}{}_\nu \frac{1}{r_{\lambda,\mu,\nu}}. \tag{10}$$

Questa funzione Ψ non è altro che la funzione analoga a quella di Green che serve a risolvere il problema di Dirichlet per il parallelepipedo,

quando alla superficie invece dei valori della funzione sono dati quelli della derivata normale. Per la funzione di Green si ha invece

$$(11)\qquad \Phi = \sum_{-\infty}^{+\infty}{}_{\lambda} \sum_{-\infty}^{+\infty}{}_{\mu} \sum_{-\infty}^{+\infty}{}_{\nu} \frac{(-1)^{\lambda+\mu+\nu}}{r_{\lambda,\mu,\nu}} .$$

Ora a proposito di questa serie Riemann ha osservato [1] che può essere espressa con un integrale definito mediante le funzioni theta jacobiane. Anche per la serie Ψ vale una proprietà analoga. Noi stabiliremo le effettive espressioni di Φ e Ψ mediante le funzioni theta; ne risulterà così implicitamente dimostrata la convergenza della serie (10).

Mediante la nota formola

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-r^2 t} \frac{dt}{\sqrt{t}} = \frac{1}{r}$$

prendendo per r l'espressione $r_{\lambda,\mu,\nu}$ precedentemente stabilita, si trovano per le serie (10) (11) le espressioni

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{-\infty}^{+\infty}{}_{\lambda,\mu,\nu} (-1)^{\lambda+\mu+\nu} \int_0^\infty e^{-tr^2_{\lambda,\mu,\nu}} \frac{dt}{\sqrt{t}}$$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{-\infty}^{+\infty}{}_{\lambda,\mu,\nu} \int_0^\infty e^{-tr^2_{\lambda,\mu,\nu}} \frac{dt}{\sqrt{t}} .$$

Se ora si pone

$$(12)\qquad \begin{aligned} \Omega_1(x\,,t) &= \sum_{-\infty}^{+\infty}{}_{\lambda} (-1)^{\lambda} e^{-t\{x-\lambda\mathrm{A}-(-1)^{\lambda}a\}^2} \\ \Omega_1^*(x\,,t) &= \sum_{-\infty}^{+\infty}{}_{\lambda} e^{-t\{x-\lambda\mathrm{A}-(-1)^{\lambda}a\}^2} \end{aligned}$$

e si indicano con $\Omega_2\,,\Omega_3\,,\Omega_2^*\,,\Omega_3^*$ le funzioni che si ottengono dalle due precedenti cambiando $\mathrm{A}\,,a$ in $\mathrm{B}\,,b$ e $\mathrm{C}\,,c$ rispettivamente, si trova per le serie precedenti

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \Omega_1(x\,,t)\,\Omega_2(y\,,t)\,\Omega_3(z\,,t) \frac{dt}{\sqrt{t}}$$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \Omega_1^*(x\,,t)\,\Omega_2^*(y\,,t)\,\Omega_3^*(z\,,t) \frac{dt}{\sqrt{t}} .$$

Ora le serie (12) si possono esprimere colle funzioni theta nel seguente modo. Se si pone

$$\Theta_1(x\,,t) = \sum_{-\infty}^{+\infty}{}_{n} e^{-t(2n\mathrm{A}+a-x)^2}$$

$$\Theta_2(x\,,t) = \sum_{-\infty}^{+\infty}{}_{n} e^{-t((2n+1)\mathrm{A}-a-x)^2}$$

[1] Cfr. Riemann, *Schwere, Electricität und Magnetismus*, § 23.

si trova subito

$$\Omega_1(x, t) = \Theta_1(x, t) - \Theta_2(x, t)$$
$$\Omega_1^*(x, t) = \Theta_1(x, t) + \Theta_2(x, t),$$

Ora introducendo le due funzioni jacobiane (¹)

$$\vartheta_2(\xi, r) = \sum_{-\infty}^{+\infty} {}_n e^{\frac{1}{4}\alpha(2n+1)^2 + i(2n+1)\xi}$$

$$\vartheta_3(\xi, q) = \sum_{-\infty}^{+\infty} {}_n e^{\alpha n^2 + 2in\xi} \qquad\qquad q = e^{\alpha}$$

si trova

$$\Theta_1(x, t) = e^{-t(a-x)_2}\, \vartheta_3\left(\frac{2\text{A}(a-x)}{i}, q_1\right)$$
$$\Theta_2(x, t) = e^{-t(a+x)^2}\, \vartheta_2(2\text{A}(a+x)\, i, q_1)$$

ove

$$q_1 = e^{-4t\text{A}^2}$$

e la forma immaginaria è solo apparente.

Ponendo le serie ϑ_3, ϑ_2 sotto la forma reale

$$\vartheta_3(\xi, q) = 1 + 2\sum_1^{\infty} q^{n^2} \cos 2n\,\xi$$

$$\vartheta_2(\xi, q) = 2\sum_1^{\infty} q^{\frac{1}{4}n^2} \cos(2n+1)\,\xi$$

possiamo anche scrivere

$$\Theta_1(x, t) = e^{-t(a-x)^2}\, \vartheta_3(2\text{A}(a-x), q_1)$$
$$\Theta_2(x, t) = e^{-t(a+x)^2}\, \vartheta_2(2\text{A}(a+x), q_1)$$

ove non comparisce più l' immaginario.

Queste formole, e le analoghe che si possono stabilire per le serie Ω_2, Ω_3, Ω_2^*, Ω_3^*, risolvono la questione proposta.

7. I problemi dei quali ci siamo occupati non sono i soli che possano essere trattati col metodo delle immagini. Così i problemi nei quali si hanno condizioni miste alla superficie, cioè su alcune parti di questa le condizioni del 1° problema e sulle rimanenti quelle del 2°, rientrano qualche volta (come si è visto) nei metodi nostri. Ma inoltre il metodo delle immagini è sempre applicabile come metodo di approssimazioni successive per un corpo limitato da piani, quando si conosca la soluzione del problema nel caso di un piano solo. Questo procedimento riesce, per citare un esempio, nel caso di una lastra indefinita anche pei problemi 3° e 4° (²), ma porta a serie meno semplici di quelle che abbiamo trovato precedentemente. Pei problemi 1° e 2° relativi alla lastra, si vede subito che essi sono casi speciali di quello del parallelepipedo.

(¹) *Theorie der elliptischen Functionen aus der Eigenschaften der Thetareihen abgeleitet.* Jacobi, Ges. Werke, B. I.

(²) V. Nuovo Cimento, 1886.

D'altra parte poi il metodo da noi applicato non è il solo che possa portare alla soluzione dei problemi considerati in questa Nota. In casi speciali e quando si tratta di mezzi isotropi, i metodi ordinari fondati sulle proprietà dell'equazione di Laplace possono essere anche preferibili. Dopo che fu nota la risolubilità dei problemi alterni, sono infatti apparsi diversi lavori, in cui questi problemi sono appunto studiati con esito felice, mediante tali metodi (*Marcolongo*, Rend. dei Lincei, 1902; *Morandi*, Annali di Mat., T. 9, 1904, *Orlando*, Nuovo Cimento, T. VII, 1904).

A noi sembra però che la base analitica più naturale della loro soluzione debba ricercarsi nelle proprietà dei gruppi di integrali, che abbiamo considerato come una estensione del metodo delle immagini di Lord Kelvin. Queste proprietà infatti conducono spontaneamente a questi problemi, che, sebbene siano quelli la cui soluzione è più semplice e più facilmente determinabile, pure erano sfuggiti finora agli studiosi. Inoltre il metodo fondato su di esse è generale ed uniforme ed applicabile anche ai corpi cristallini, il che si può quasi escludere *a priori* pei metodi fondati sulle proprietà della equazione di Laplace.

Chiuderemo queste considerazioni accennando ad un problema tecnico che ha una notevole relazione con l'ultimo dei problemi alterni studiati in questa Nota, e che ci fu indicato dall'amico prof. M. Cantone.

Nello studio della resistenza dei materiali da costruzione alla rottura per compressione fu osservato che tale resistenza varia enormemente inserendo sottili strati di materie diverse fra i prismi della macchina di pressione ed i parallelepipedi del materiale da sperimentare. In particolare questa resistenza può ridursi perfino a metà, usando fogli di piombo in confronto a fogli di cartone o di altra materia non deformabile per compressione.

Il fatto fu spiegato osservando che il piombo sotto l'azione della pressione si schiaccia e tende a sfuggire lateralmente esercitando per attrito sulla superficie del materiale, con cui si trova a contatto, un'azione di strappamento trasversale. È questa azione che modifica fondamentalmente la deformazione elastica [1].

Le due faccie direttamente compresse del parallelepipedo si trovano quindi soggette ad un'azione premente normale nota e ad uno stiramento tangenziale, pel quale si può avere qualche criterio di misura dalla deformazione subita dalla lamina di piombo. Sono questi precisamente i dati alla superficie nel 2° problema alterno. Lo studio della deformazione potrebbe quindi basarsi su metodi analoghi a quello sviluppato per il parallelepipedo.

Non insisteremo su questo problema, bastandoci l'osservazione che anche i problemi alterni possono avere un significato nella tecnica.

[1] Cfr. Guidi, *Annali della Società italiana degli Ingegneri ed Architetti Italiani*, 1895, fasc. IV. — Salemi-Pace, *Esperienze sui materiali da costruzione eseguite nell'Istituto della R. Scuola d'applicazione per gli Ingegneri ed Architetti in Palermo*, Palermo, 1898.

Chimica. — *Sul 1.3.dimetilcicloesano derivante dall' acido canforico* (1). Nota del Corrispondente L. Balbiano e di L. Angeloni (2).

Gli studi analitici del Bredt sull' acido canforico e quelli fatti da uno di noi, hanno portato alla conclusione che quest' acido è un derivato del ciclopentano; e la sintesi del Komppa (3), mediante le reazioni di condensazione del Dieckmann, non ha servito ad altro che a comprovare le deduzioni avute per via analitica.

Le prime esperienze del Wreden (4) dimostravano però che nella riduzione dell' acido canforico coll' acido iodidrico bollente a 127°, si otteneva un idrocarburo $C_8 H_{16}$, le di cui proprietà coincidevano con quelle dell' idrocarburo ottenuto per idrogenazione del m-xilene; e da queste esperienze, ripetute e confermate dal Wallach (5), era rimasta la convinzione in parecchi chimici che l' acido canforico fosse un derivato del cicloesano.

Con questa supposizione collimavano poi le esperienze del Kijner (6), perchè stabilendo egli che nella riduzione del benzolo con acido iodidrico si formava principalmente metilciclopentano, era reso dubbio il passaggio da un ciclo di cinque atomi di carbonio ad uno di sei. Giova però osservare che Emily C. Farley (7) non era riuscito ad ottenere questa trasfosmazione riscaldando anche a 270° per tre ore il cicloesano con acido iodidrico $d = 1,96$.

Comunque, le esperienze analitiche e sintetiche succitate dimostrando che l' acido canforico è un derivato del ciclopentano e l' idrocarburo ottenuto per riduzione con acido iodidrico ritenendosi un cicloesano, ne veniva in questo caso la trasformazione inversa a quella operata dal Kijner, cioè il passaggio da un ciclo di cinque ad uno di sei atomi di carbonio.

Malgrado però le prove analitiche più convincenti sulla costituzione dell' acido canforico, Zelinsky e Lepeschkin (8) ritenevano ancora la costituzione cicloesanica pel medesimo. Infatti essi, dopo aver preparato l' isolaurolene $C_8 H_{14}$ col riscaldamento a 340° dell' acido isolauronolico, il quale alla sua volta si ottiene per azione del cloruro alluminico sull' anidride canforica, sottopo-

(1) Lavoro eseguito nell' Istituto chimico dell' Università di Roma. Luglio 1904.

(2) Dalla tesi di laurea in chimica e farmacia.

(3) Berl. Berichte 1903. T. 36, pag. 4332.

(4) Liebig's Ann. T. 187, pag. 156.

(5) Berl. Berichte 1892. T. 25, pag. 910.

(6) Journal für prak. Chemie. T. 56, pag. 364.

(7) Chem. Centralb. 1897 (2), pag. 540.

(8) Liebig's Ann. T. 319, pag. 393.

sero detto idrocarburo alla idrogenazione. Ne risultò un idrocarburo $C_8 H_{16}$, che secondo essi è l' 1.1-dimetilcicloesano.

Ma un idrocarburo $C_8 H_{14}$, ritenuto da Zelinsky una miscela d'isomeri, è parimenti il laurolene derivante dall'acido canfonico, il quale secondo Aschan [1] non è un derivato cicloesanico, pel fatto che sottoposto all'azione della miscela nitrosolforica non dà alcun nitroderivato.

Siamo perciò in presenza di due idrocarburi $C_8 H_{14}$ di cui uno è cicloesanico, l'altro no, e derivanti tutti e due dall'acido canforico; segno evidente, date le nostre conoscenze attuali sulla costituzione di quest'acido, che ha luogo trasposizione e passaggio da un ciclopentano ad un cicloesano.

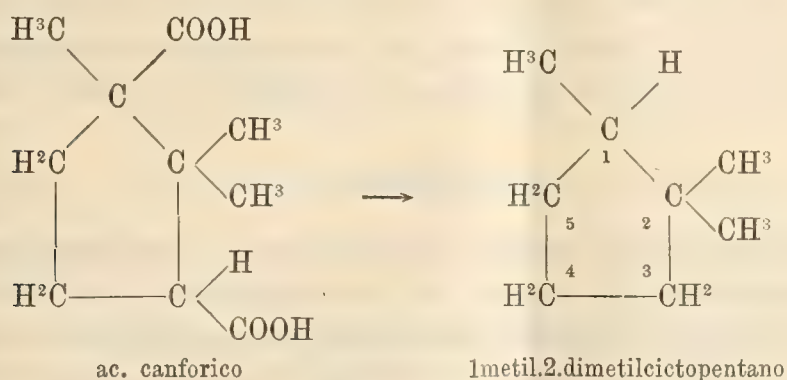
Che l'idrocarburo $C_8 H_{16}$ di Wreden sia veramente esaidrometaxilene, non abbiamo finora altra prova che la coincidenza dei punti di ebullizione, varianti però entro i limiti di cinque gradi (115°-120° per l'idrocarburo dall'isoxilene e 117°-120° per l'idrocarburo dall'acido canforico) ed il valore dei pesi specifici

$d_0 = 0,777$ dall'isoxilene

$d_0 = 0,784$, $d_{20} = 0,766$ } dall'acido canforico;

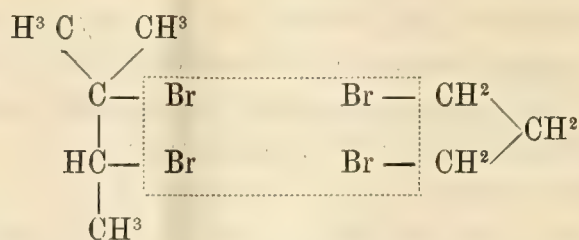
caratteri questi che non danno una sufficiente garanzia dell'identità dei due composti. Perciò abbiamo creduto utile per completare le nostre ricerche sull'acido canforico, esaminare l'idrocarburo che si ottiene per azione dell'acido iodidrico.

Prima però abbiamo tentato, senza riuscire, di preparare per via sintetica un trimetilciclopentano della costituzione di quello che dovrebbe derivare normalmente dall'acido canforico, cioè 1.metil.2.dimetilciclopentano:

```
H³C      COOH                         H³C      H
   \    /                                \    /
     C                                     C
   /   \   /CH³                          / 1 \   /CH³
H²C      C<                          H²C       C<
|        |  \CH³        ——→           | 5    2 |  \CH³
|        |  /H                        | 4    3 |
H²C——————C<                          H²C———————CH²
            \COOH
   ac. canforico                     1metil.2.dimetilcictopentano
```

Epperciò abbiamo fatto agire il sodio sul miscuglio equimolecolare di bibromuro di trimetiletilene e di bromuro di trimetilene, nella speranza che avve-

[1] Liebig's Ann. T. 290, pag. 185.

nisse la condensazione secondo i seguenti schemi:

$$
\begin{array}{lcl}
H^3C \quad CH^3 & & \\
\quad \diagdown \;\; \diagup & & \\
\quad\; C - Br & \qquad\qquad & Br - CH^2 \diagdown \\
\quad\; | & & \qquad\qquad\quad CH^2 \\
\quad HC - Br & & Br - CH^2 \diagup \\
\quad\; | & & \\
\quad CH^3 & &
\end{array}
$$

Ma invece il sodio reagisce prima sul bibromuro di trimetilene svolgendo trimetilene, poi o non reagisce o se s' innalza la temperatura l' azione avviene vivissima ed accompagnata da scoppio.

Abbiamo sostituito al sodio il magnesio, senza alcun risultato; quindi ci siamo ridotti allo studio dell' idrocarburo $C_8 H_{16}$ derivante dall' acido canforico.

Abbiamo preparato questo idrocarburo modificando un poco il processo di Wreden e siamo riusciti ad ottenerlo puro bollente a 120°.

Sottoposto all' ossidazione nitrica, si è potuto separare fra i prodotti d' ossidazione e caratterizzare nettamente l' acido glutarico, mediante l' analisi del sale di rame, il punto di fusione dell' acido e la comparazione del punto di fusione coll' anilo-acido, che abbiamo apposta preparato, perchè non lo trovammo descritto.

La formazione dell' acido glutarico, le proprietà fisiche dell' idrocarburo $C_8 H_{16}$ che coincidono colle proprietà dell' 1.3-dimetilcicloesano sintetico di Zelinsky (1), ci dimostrarono l' identità dei due idrocarburi. Abbiamo pure osservato la formazione di piccole quantità, quasi tracce, di trinitro-m-xilene ed abbiamo constatato che l' 1.3-dimetilcicloesano non reagisce per niente colla soluzione acquosa d' acetato mercurico; anzi, come appresso si vedrà, ci siamo avvalsi di questa soluzione per depurarlo completamente da tracce di idrocarburo $C_8 H_{14}$ che la distillazione frazionata non riusciva a separare.

Parte sperimentale.

Grammi 8 di acido canforico si riscaldarono in tubi chiusi per 4 ore alla temperatura di 200° con gr. 1,5 di fosforo rosso e cm.^{3} 15 di acido iodidrico bollente a 127°; dopo apertura del tubo per diminuire la pressione interna, si riscaldava nuovamente e si sottometteva al riscaldamento per altre 6 ore alla stessa temperatura onde completare l' azione. Il contenuto del tubo si separava in due strati, di cui il superiore mobile, il sottostante colorato in rosso bruno per iodio.

(1) Berl. Berichte T. 28, pag. 781.

Dalla lavorazione di 200 gr. di acido canforico si ottenne gr. 75 di sostanza petrolifera greggia, la quale venne lavata con acqua alcalina, indi sottoposta alla distillazione in corrente di vapore. Col vapor d' acqua distillò dapprima un olio leggero, poi una piccola quantità di olio pesante che si raccoglieva in fondo del recipiente collettore. Si separò la parte leggera più abbondante, si disseccò con cloruro di calcio fuso e si sottopose alla distillazione frazionata.

La porzione oleosa pesante è una miscela di composti iodurati, che distilla nel vuoto tra 90° e 210°, decomponendosi con sviluppo di vapori di iodio; da essa non si potè separare nulla di definito.

Dopo ripetute distillazioni frazionate della porzione volatile, fatte sul sodio metallico, si riuscì a separare come frazione più abbondante quella che distillava fra 119°-121°, la quale però agitata con soluzione satura di acetato mercurico, dava luogo ad ingiallimento della soluzione e dopo qualche ora a deposito di laminette di acetato mercuroso. Si lasciò quindi reagire con questa soluzione fino ad esaurimento, il che si ottenne dopo circa tre settimane, indi si lavò con acqua, si disseccò con cloruro di calcio fuso e si distillò sul sodio.

Il prodotto così ottenuto bolle a 120° alla pressione di 751 mm.; ha la composizione C_8H_{16} come lo comprovano le seguenti analisi:

I.	Gr. 0,1737 di sostanza diedero	CO^2 gr. 0,5458	H^2O gr. 0,2246
II.	» 0,0966 » » »	» » 0,3024	» » 0,1270

	Trovato		Calcolato
	I	II	C_8H_{16}
C	85,66	85,37	85,59
H	14,33	14,60	14,41

Le costanti fisiche sono le seguenti:

$$d_o^{15} = 0,7741 \qquad n_d^{15} = 1,427.$$

Mentre le costanti dell' 1.3-dimetilcicloesano di Zelinsky sono:

p. eb. 119,5 (751 mm.); $d_o^{19} = 0,7688$ — $d_o^{20} = 0,7687$; $n_d^{20} = 1,4234$.

Ossidazione nitrica dell'1.3-dimetilcicloesano.

Gr. 9 di idrocarburo si fecero bollire a ricadere per circa 50 ore con gr. 90 di acido nitrico $d = 1,4$.

Dopo questo tempo di ebollizione, lo strato petrolifero era scomparso ed erano invece apparse piccole gocce di un olio pesante, che separato dalla massa liquida, poco a poco lasciò depositare una piccola quantità di cristalli

aghiformi, che vennero separati dalla parte oleosa mediante assorbimento con mattonella porosa. Questi cristalli, che data la piccola quantità non si poterono ulteriormente depurare, fondono a 173°-174°, e probabilmente sono costituiti da trinitrometaxilolo, che fonde a 180°.

Le acque nitriche vennero distillate a pressione ridotta fino ad $^1/_5$ del volume primitivo e dopo un lungo riposo in essiccatore a calce sodata, lasciarono depositare un olio contenente sospesa una piccola quantità di sostauza solida cristallina. Si fece assorbire la sostanza oleosa da mattonella porosa e la piccola quantità di sostanza solida si sciolse in acqua e la soluzione acida si neutralizzò esattamente con ammoniaca. Indi alla soluzione del sale di ammonio si aggiunse un leggero eccesso di soluzione di solfato ramico, con che si ottenne un precipitato verde-azzurro cristallino, che raccolto su filtro, lavato e disseccato pesava all'incirca gr. 0,35.

Per la determinazione del rame e per isolare dalla piccola quantità di sale disponibile l'acido cristallino, si operò nel modo seguente.

Gr. 0,3233 di sale ramico disseccato a 100°, vennero sospesi in acqua e nella massa riscaldata a 80°-90° si fece gorgogliare gas solfidrico fino a rifiuto, lasciando raffreddare il liquido nella corrente gassosa. Si abbandonò il tutto in recipiente chiuso per due giorni alla temperatura ordinaria; indi si decantò la parte acquosa limpida su filtro e si lavò ripetutamente il solfuro con acqua solfidrata. Il residuo solfuro di rame venne disciolto nell'acido nitrico e la soluzione filtrata da un po' di solfo sullo stesso filtro prima adoperato, il quale venne in seguito bruciato e calcinato in crogiuolo di porcellana tarato. Nello stesso crogiuolo si svaporò la soluzione nitrica e si calcinò il nitrato di rame.

Si ottenne così gr. 0,1355 di CuO; ossia in 100 p.

	Trovato	Calcolato per $C_5H_6O_4Cu$
Cu °/₀	33,48	33,89

Le acque madri solfuree vennero evaporate a bagno-maria fino a secchezza ed il residuo si trattò con piccola quantità d'acqua bollente. Si filtrò, ed il filtrato convenientemente concentrato, cristallizzò in piccoli aghi raggruppati a barba di penna, che fondono a 98°-99°. È quindi acido glutarico, come lo dimostra anche il percentuale di rame del sale analizzato.

Per comprovarlo, ne abbiamo preparato l'anilo-acido; ma siccome questo non si trova descritto, l'abbiamo dovuto preparare direttamente pel confronto.

Perciò abbiamo scaldato un peso molecolare di acido glutarico con un leggero eccesso di cloruro acetilico, indi distillato l'eccesso di cloruro nel vuoto a bagno-maria; il residuo sciolto in benzolo venne aggiunto di un leggero eccesso di anilina e riscaldato sino a soluzione completa. Col raffreddamento la massa cristallizzò e dopo filtrazione, venne trattata con leggero

eccesso di soluzione diluita di carbonato sodico e la soluzione alcalina agitata con etere.

La soluzione alcalina separata dall' etere, si decompone con acido cloridrico ed il precipitato ottenuto cristallizzato dall' alcool acquoso.

L' acido aniloglutarico cristallizza in piccoli aghetti bianchi, insolubili nell' acqua e fusibili a 126°-127°.

L' analisi ha dato il seguente risultato:

Gr. 0,1026 sostanza secca nel vuoto su acido solforico dettero cm.³ 6 di azoto a 24° e 754 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_3H_6\left\langle\begin{matrix}CO.NHC^6H^5\\COOH\end{matrix}\right.$
N %	6,50	6,76

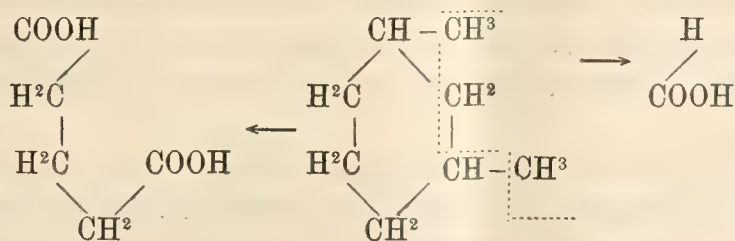
Abbiamo quindi ripetuto la preparazione dell' anilo derivato colla piccola quantità di acido glutarico avuta dal sale di rame e constatammo gli stessi caratteri. Cristallizza anche in aghetti bianchi, che fondono a 127°.

Nessun dubbio quindi che l' acido ottenuto sia veramente il glutarico.

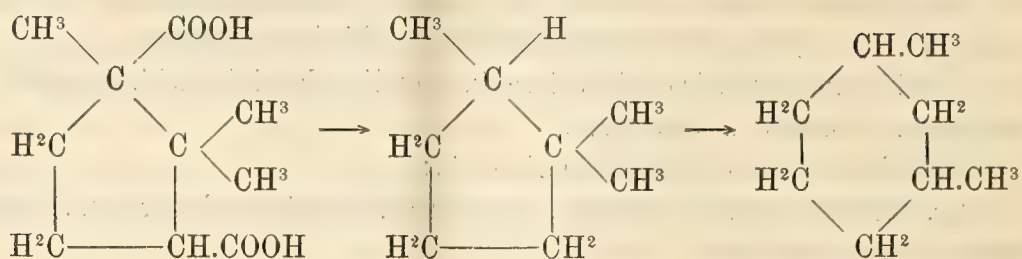
La parte oleosa assorbita dalla mattonella porosa venne estratta con etere, ma da essa non si potè separare nulla di definito.

Per l' esame degli acidi volatili che si trovano in soluzione nell' acqua distillata, si saturarono esattamente con soda, si tirarono a secco a bagno maria ed il residuo secco si trattò con alcool assoluto. La soluzione alcoolica filtrata lasciò all' evaporazione una miscela di sali sodici, nella quale si riconobbe qualitativamente la presenza di grandi quantità di acetato e di piccole quantità di formiato sodico alle loro reazioni caratteristiche.

L' ossidazione nitrica dell' idrocarburo C_8H_{16} dall' acido canforico, ha quindi dato luogo alla formazione di piccole quantità di acido glutarico e formico, formazione che conferma che l' idrocarburo ossidato è 1.3-dimetil-cicloesano:

```
COOH                    CH - CH³           H
  /                    /  \                /
H²C                 H²C    CH²    →     COOH
 |           ←        |     |
H²C   COOH          H²C    CH - CH³
   \  /                \  /
   CH²                 CH²
```

Il meccanismo mediante il quale il ciclopentano, che si formerà in prima fase di riduzione dell' acido canforico, si trasforma in cicloesano, lo

possiamo rappresentare coi seguenti schemi:

```
CH³\   /COOH              CH³\   /H                  CH.CH³
    C                         C                      /    \
   / \    /CH³               / \    /CH³          H²C      CH²
H²C    C<          —→     H²C    C<         —→     |        |
 |     | \CH³              |     | \CH³           H²C      CH.CH³
 |     |                   |     |                   \    /
H²C————CH.COOH            H²C————CH²                  CH²
```

Ed abbiamo in questo caso una reazione inversa a quella operata dal Kijner, dal Markownikoff e dallo Zelinsky.

Fisica. — *Alla ricerca di un fenomeno ottico-magnetico.* Nota di A. Sella, presentata dal Socio P. Blaserna.

1. L'esistenza in misura molto intensa del fenomeno della birifrangenza magnetica in certe soluzioni di idrato ferrico colloidale (Majorana, Rend. d. R. Acc. d. Lincei, V, 11, 1° sem., p. 531, 1902) mi indusse a ricercare se quei medesimi liquidi presentassero un fenomeno reciproco; in modo che ad una diversa velocità di un'onda piana polarizzata a seconda dell'inclinazione del vettore luminoso vibrante sulle linee di forza del campo magnetico corrispondesse una diversa permeabilità magnetica in direzioni variamente inclinate sul vettore luminoso di un'onda piana polarizzata attraversante il liquido.

Il metodo seguito nella ricerca è stato l'idrostatico del Quincke portato al massimo grado di sensibilità con piccola inclinazione del cannello e coll'uso dei liquidi più attivi gentilmente fornitimi dallo stesso Majorana. Ma non sono riuscito ad osservare il più piccolo spostamento del menisco posto nel campo magnetico, quando esso veniva illuminato con luce a piano di polarizzazione variamente inclinato sulle linee di forza. Il risultato è stato così interamente negativo, malgrado la più gran cura posta nelle osservazioni.

2. Il Voigt ha dato una teoria (Drude's Ann. *8*, pag. 872, 1902), che rappresenta molto bene i fatti osservati dal Majorana. Ma essa teoria permette anche di prevedere l'esistenza del fenomeno da me ricercato, come ebbe a comunicarmi il Voigt stesso; ciò che si mostra facilmente.

Il Voigt pone infatti a base della sua teoria il seguente sistema di equazioni differenziali:

$$
(1)\quad
\begin{aligned}
\frac{\partial L}{\partial t} &= v\left(\frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y}\right)\\
\frac{\partial M}{\partial t} &= v\left(\frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z}\right)\\
\frac{\partial N}{\partial t} &= v\left(\frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x}\right)
\end{aligned}
\qquad\qquad
(2)\quad
\begin{aligned}
\frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial t} &= v\left(\frac{\partial N}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial z}\right)\\
\frac{\partial \mathfrak{Y}}{\partial t} &= v\left(\frac{\partial L}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial x}\right)\\
\frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial t} &= v\left(\frac{\partial M}{\partial x} - \frac{\partial L}{\partial y}\right)
\end{aligned}
$$

$$
(3)\qquad \mathfrak{X} = X + \Sigma\,\mathfrak{X}_h\ ,\quad \mathfrak{Y} = Y + \Sigma\,\mathfrak{Y}_h\ ,\quad \mathfrak{Z} = Z + \Sigma\,\mathfrak{Z}_h
$$

$$
(4)\quad
\begin{aligned}
&\mathfrak{X}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \mathfrak{X}_h}{\partial t^2} + (d_h A^2 + d'_h B^2 + d'_h C^2)\frac{\partial^2 \mathfrak{X}_h}{\partial t^2} +\\
&\qquad + (d_h - d'_h)\,A\left(B\frac{\partial^2 \mathfrak{Y}_h}{\partial t^2} + C\frac{\partial^2 \mathfrak{Z}_h}{\partial t^2}\right) = \varepsilon_h X\\
&\mathfrak{Y}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \mathfrak{Y}_h}{\partial t^2} + (d'_h A^2 + d_h B^2 + d'_h C^2)\frac{\partial^2 \mathfrak{Y}_h}{\partial t^2} +\\
&\qquad + (d_h - d'_h)\,B\left(C\frac{\partial^2 \mathfrak{Z}_h}{\partial t^2} + A\frac{\partial^2 \mathfrak{X}_h}{\partial t^2}\right) = \varepsilon_h Y\\
&\mathfrak{Z}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \mathfrak{Z}_h}{\partial t^2} + (d'_h A^2 + d'_h B^2 + d_h C^2)\frac{\partial^2 \mathfrak{Z}_h}{\partial t^2} +\\
&\qquad + (d_h - d'_h)\,C\left(A\frac{\partial^2 \mathfrak{X}_h}{\partial t^2} + B\frac{\partial^2 \mathfrak{Y}_h}{\partial t^2}\right) = \varepsilon_h Z
\end{aligned}
$$

in cui X, Y, Z sono le componenti elettriche; L, M, N le componenti magnetiche; $\mathfrak{X}_h$, $\mathfrak{Y}_h$, $\mathfrak{Z}_h$ le componenti di vettori ausiliarii caratteristici per il movimento degli elettroni; A, B, C le componenti del campo magnetico esterno; le a_h, b_h, ε_h costanti per ciascuna specie di elettromi; le d_h, d'_h caratteristiche dell'effetto del campo magnetico sulle vibrazioni degli elettroni.

Moltiplicando ora le (1) per $\frac{L}{4\pi}, \frac{M}{4\pi}, \frac{N}{4\pi}$, le (2) per $\frac{X}{4\pi}, \frac{Y}{4\pi}, \frac{Z}{4\pi}$ e sommando si trova, tenendo conto delle (3) e delle (4), l'equazione dell'energia sotto la forma:

$$
(5)\quad
\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial t}\Bigg\{\frac{1}{8\pi}\Bigg[(L^2+M^2+N^2)+(X^2+Y^2+Z^2)+\Sigma\frac{1}{\varepsilon_h}(\mathfrak{X}^2_h+\mathfrak{Y}^2_h+\mathfrak{Z}^2_h)+\\
&+\Sigma\frac{b_h}{\varepsilon_h}\left(\left(\frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t}\right)^2+\left(\frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t}\right)^2+\left(\frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t}\right)^2\right)+\Sigma\frac{1}{\varepsilon_h}\Bigg((d_h A^2+d'_h B^2+d'_h C^2)\left(\frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t}\right)^2+\\
&+(d'_h A^2+d_h B^2+d'_h C^2)\left(\frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t}\right)^2+(d'_h A^2+d'_h B^2+d_h C^2)\left(\frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial_h}\right)^2+\\
&+2(d_h-d'_h)\left(BC\frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t}\frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t}+CA\frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t}\frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t}+AB\frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t}\frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t}\right)\Bigg)\Bigg]\Bigg\}=\\
&=\frac{v}{4\pi}\left\{\frac{\partial}{\partial x}(ZM-YN)+\frac{\partial}{\partial y}(XN-ZL)+\frac{\partial}{\partial z}(YL-XM)\right\}-\\
&-\frac{1}{4\pi}\Sigma\frac{a_h}{\varepsilon_h}\left(\left(\frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t}\right)^2+\left(\frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t}\right)^2+\left(\frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t}\right)^2\right).
\end{aligned}
$$

E siccome l' energia unitaria di un corpo cristallino in un campo magnetico è data da

$$\frac{1}{8\pi}\left(k_{11}A^2 + k_{22}B^2 + k_{33}C^2 + 2k_{23}BC + 2k_{31}CA + 2k_{12}AB\right),$$

in cui le k_{hk} sono le costanti di permeabilità magnetica caratteristiche della sostanza e del dato sistema di assi — confrontando quest' espressione con quella parte di energia che nella (5) è dovuta al campo magnetico, si trova che per l' illuminazione il corpo è diventato un cristallo colle costanti di permeabilità date da

$$(6)\qquad \begin{aligned} k_{11} &= k_0 + \Sigma \frac{1}{\varepsilon_h}\left(d_h\left(\frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t}\right)^2 + d'_h\left(\frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t}\right)^2 + d'_h\left(\frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial h}\right)^2\right)\\ k_{22} &= k_0 + \Sigma \frac{1}{\varepsilon_h}\left(d'_h\left(\frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t}\right)^2 + d_h\left(\frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t}\right)^2 + d'_h\left(\frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t}\right)^2\right)\\ k_{33} &= k_0 + \Sigma \frac{1}{\varepsilon_h}\left(d'_h\left(\frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t}\right)^2 + d'_h\left(\frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t}\right)^2 + d_h\left(\frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t}\right)^2\right) \end{aligned}$$

$$k_{23} = \Sigma \frac{1}{\varepsilon_h}(d_h - d'_h)\frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t}\frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t}\quad,\quad k_{31} = \Sigma \frac{1}{\varepsilon_h}(d_h - d'_h)\frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t}\frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t},$$

$$k_{12} = \Sigma \frac{1}{\varepsilon_h}(d_h - d'_h)\frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t}\frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t}$$

essendo k_0 il valore della permeabilità isotropica del corpo senza illuminazione. Dalla teoria del Voigt segue adunque l' esistenza del fenomeno reciproco da me ricercato.

3. Mi propongo ora di trovare il legame quantitativo fra i due fenomeni, diretto e reciproco, in base alla medesima teoria.

Cominciamo dal fenomento magneto-ottico, seguendo la trattazione del Voigt. Eliminando le L, M, N della (1) e (2) si giunge a

$$(7)\qquad \begin{aligned} \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{X}}{\partial t^2} &= \Delta_2 X - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z}\right)\\ \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{Y}}{\partial t^2} &= \Delta_2 Y - \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z}\right)\\ \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{Z}}{\partial t^2} &= \Delta_2 Z - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z}\right) \end{aligned}$$

Se si fa coincidere l' asse delle x con la direzione del campo magnetico esterno, ossia si pone $A = R$, $B = C = O$, le (4) diventano:

$$
(4')\qquad
\begin{aligned}
&\mathfrak{X}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} + (b_h + d_h \mathrm{R}^2) \frac{\partial^2 \mathfrak{X}_h}{\partial t^2} = \varepsilon_h \mathrm{X} \\
&\mathfrak{Y}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t} + (b_h + d'_h \mathrm{R}^2) \frac{\partial^2 \mathfrak{Y}_h}{\partial t^2} = \varepsilon_h \mathrm{Y} \\
&\mathfrak{Z}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t} + (b_h + d'_h \mathrm{R}^2) \frac{\partial^2 \mathfrak{Z}_h}{\partial t^2} = \varepsilon_h \mathrm{Z}.
\end{aligned}
$$

Si abbia ora un' onda polarizzata linearmente e propagantesi parallelamente all' asse delle z e con vettore luminoso parallelo all' asse delle x, ossia *parallelo al campo magnetico;* sarà

$$
\mathrm{X} = \mathrm{X}_0\, e^{\frac{i}{\vartheta}\left(t - \frac{z}{o_p}\right)} \quad , \quad \mathrm{Y} = \mathrm{Z} = 0
$$

in cui X_0 è una quantità complessa; $\vartheta = \mathrm{T}/2\pi$, essendo T il periodo della luce adoperata; $o_p = \mathrm{V}_p / (1 - i\varkappa_p)$, in cui V_p è la velocità di propagazione dell' onda, $\varkappa_p$ l' indice di assorbimento. Si ricava allora dalle (7) ponendo per ogni vettore vibrante espressioni dello stesso tipo di quella data per X

$$
\mathfrak{X} = \left(\frac{v}{o_p}\right)^2 \mathrm{X} \quad , \quad \mathfrak{Y} = 0 \quad , \quad \mathfrak{Z} = 0
$$

e dalle (4)

$$
\mathfrak{X}_h \left(1 + \frac{i}{\vartheta} a_h - (b_h + d_h \mathrm{R}^2) \frac{1}{\vartheta^2}\right) = \varepsilon_h \mathrm{X} \quad , \quad \mathfrak{Y}_h = 0 \quad , \quad \mathfrak{Z}_h = 0
$$

e sostituendo nella (3)

$$
(8)\qquad \left(\frac{v}{o_p}\right)^2 = 1 + \Sigma \frac{\varepsilon_h}{1 - (b_h + d_h \mathrm{R}^2) \frac{1}{\vartheta^2} + \frac{i}{\vartheta} a_h}
$$

Analogamente per un' onda propagantesi ancora parallelamente all' asse della z, ma con vettore luminoso parallelo all' asse delle y, ossia *normale al campo magnetico*

$$
(9)\qquad \left(\frac{v}{o_n}\right)^2 = 1 + \Sigma \frac{\varepsilon_h}{1 - (b_h + d'_h \mathrm{R}^2) \frac{1}{\vartheta^2} + \frac{i}{\vartheta} a_h}
$$

Eguagliando ora le parti reali sia nella (8) sia nella (9)

$$
(10)\qquad
\begin{aligned}
&\left(\frac{v}{\mathrm{V}_p}\right)^2 (1 - \varkappa^2_p) = 1 + \Sigma \frac{\varepsilon_h\, \vartheta^2 (\vartheta^2 - b_h - d_h \mathrm{R}^2)}{(\vartheta^2 - b_h - d_h \mathrm{R}^2)^2 + a^2_h \vartheta^2} \\
&\left(\frac{v}{\mathrm{V}_n}\right)^2 (1 - \varkappa^2_n) = 1 + \Sigma \frac{\varepsilon_h\, \vartheta^2 (\vartheta^2 - b_h - d'_h \mathrm{R}^2)}{(\vartheta^2 - b_h - d'_h \mathrm{R}^2)^2 + a^2_h \vartheta^2}
\end{aligned}
$$

Importa ora di giungere ad un' espressione, che dia la differenza dei due indici di rifrazione $n_p - n_n = v/V_p - v/V_n$. Per ciò nel sottrarre l' una dall' altra delle (10), si potrà trascurare x^2 rispetto ad 1, ritenere v/V_p e v/V_n poco differenti da n_0 indice di rifrazione del mezzo senza campo e supporre di osservare in regioni spettrali, in cui sieno piccoli $d_h \, R^2/(\vartheta^2 - b_h)$ e $a^2_h \, \vartheta^2/(\vartheta^2 - b_h)^2$. Si ottiene allora

$$2n_0 \left(\frac{v}{V_p} - \frac{v}{V_n}\right) = R^2 \Sigma \frac{\varepsilon_h \, \vartheta^2 (d_h - d'_h)}{(\vartheta^2 - b_h)^2}$$

Assumiamo ora come misura dell' effetto magneto-ottico il seguente rapporto: differenza dei due indici di rifrazione di due onde con vettore luminoso rispettivamente parallelo e normale al campo magnetico divisa per il quadrato dell' intensità del campo. L' effetto magneto ottico è così definito da

$$\text{(11)} \qquad \frac{n_p - n_n}{R^2} = \frac{\vartheta^2}{2n_0} \Sigma \frac{\varepsilon_h (d_h - d'_h)}{(\vartheta^2 - b_h)^2} .$$

4. Passiamo ora al fenomeno reciproco, cioè all' ottico-magnetico. Sia il vettore luminoso parallelo all' asse delle x, ed un'onda propagantesi parallelamente all' asse delle z; e cerchiamo i valori della permeabilità magnetica parallelamente all'asse delle x e risp. all'asse delle y, ossia *parallelamente e normalmente alla direzione del vettore luminoso*. Sara allora dalle (6)

$$k_p = k_{11} = k_0 + \Sigma \frac{d_h}{\varepsilon_h} \left(\frac{\partial \mathfrak{M}_h}{\partial t}\right)^2 \quad ; \quad k_n = k_{22} = k_{33} = k^0 + \Sigma \frac{d'_h}{\varepsilon_h} \left(\frac{\partial \mathfrak{M}_h}{\partial t}\right)^2$$

$$k_{23} = k_{31} = k_{12} = 0.$$

Onde

$$k_p - k_n = \Sigma \frac{d_h - d'_h}{\varepsilon_h} \left(\frac{\partial \mathfrak{M}_h}{\partial t}\right)^2$$

Per calcolare ora nella formola precedente il coefficiente di $(d_h - d'_h)$ trascuriamo nelle (4) i termini che dipendono dal campo. Allora avremo:

$$\mathfrak{M}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{M}_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_h}{\partial t^2} = \varepsilon_h X_h \text{ ossia } \mathfrak{M}_h (\vartheta^2 + a_h \vartheta - b_h) = \varepsilon_h \vartheta^2 X$$

Noi dovremo ora introdurre valori medî e contrassegnando con una linea orizzontale questi valori medî:

$$\overline{k_p} - \overline{k_n} = \Sigma \frac{d_h - d'_h}{\varepsilon_h} \overline{\left(\frac{\partial \mathfrak{M}_h}{\partial t}\right)^2} = \Sigma \frac{d_h - d'_h}{\varepsilon_h} \frac{\overline{\mathfrak{M}_h}}{\vartheta^2} = \Sigma \frac{(d_h - d'_h) \varepsilon_h \vartheta^2}{(\vartheta^2 + a_h \vartheta - b_h)^2} \overline{X^2}.$$

Ora dalle (1) segue $M = Xv/V$ e supponendo piccolo $a_h \vartheta/(\vartheta^2 - b_h)$ avremo:

$$\overline{k_p} - \overline{k_n} = \frac{\vartheta^2 \overline{XM}}{n_0} \Sigma \frac{\varepsilon_h(d_h - d'_h)}{(\vartheta^2 - b_h)^2} .$$

Ora $v \dfrac{\overline{XM}}{4\pi}$ rappresenta il flusso medio di energia parallelamente all'asse delle z, ossia l'intensità I dell'illuminazione; e quindi tralasciando i tratti orizzontali

$$k_p - k_n = \frac{4\pi I \vartheta^2}{v n_0} \Sigma \frac{\varepsilon_h(d_h - d'_h)}{(\vartheta^2 - b_h)^2}$$

Assumiamo ora come misura dell'effetto ottico-magnetico il rapporto: differenza della permeabilità parallelamente e normalmente al vettore luminoso divisa per l'intensità dell'onda luminosa, ossia:

$$\frac{k_p - k_n}{I} = \frac{4\pi \vartheta^2}{v n_0} \Sigma \frac{\varepsilon_h(d_h - d'_h)}{(\vartheta^2 - b_h)^2} . \tag{12}$$

5. Paragonando ora la (11) con la (12) si ha:

$$\frac{k_p - k_n}{I} = \frac{n_p - n_n}{R^2} \frac{8\pi}{v} . \tag{13}$$

Ossia *l'effetto ottico-magnetico è eguale all'effetto magneto-ottico moltiplicato per* 8π *e diviso per la velocità della luce.*

Un piccolo calcolo dimostrerà ora l'estrema piccolezza dell'effetto da me cercato e giustificherà l'esito negativo della mia ricerca. Il Majorana dà per una soluzione diluita del ferro dializzato più attivo da lui trovato, in un campo di 18000 C.G.S., sopra 7 cm. di liquido, una differenza di fase di 12 lunghezze d'onda per luce verde; per i liquidi molto più concentrati con cui io ho operato, posso assumere per il medesimo campo una differenza di fase di 10 lunghezze d'onda per centimetro. Si avrebbe quindi per l'effetto magneto-ottico il valore $\dfrac{10 . 5 . 10^{-5}}{2\pi\,(18000)^2} = 2{,}5 . 10^{-13}$, da cui ponendo $I = 10^6$ per luce solare e $v = 3 . 10^{10}$ si trova che $k_p - k_n$ è dell'ordine di 10^{-17}.

6. Fermiamoci ora un momento sopra la (13). Se noi la scriviamo nella forma

$$\frac{I}{V_p} - \frac{I}{V_n} = \frac{R^2 k_p}{8\pi} - \frac{R^2 k_n}{8\pi} \tag{14}$$

essa è suscettibile di un'interpretazione molto semplice. Essa dice, trattandosi di birifrangenza molto debole, che la differenza delle energie ottiche con vettore luminoso rispettivamente parallelo e normale alla direzione del campo è eguale alla differenza delle energie magnetiche con campo rispettivamente

parallelo e normale alla direzione del vettore luminoso. E questo risultato è così semplice, che mi sono proposto di ricercare se non si potrebbe giungere ad esso con considerazioni molto più semplici e soprattutto più generali di quelle seguite in questo caso speciale di un fenomeno magneto-ottico e della relativa teoria elettronica; tanto più che ad analoga relazione si giunge considerando il fenomeno Kerr della birifrangenza elettrostatica ed il relativo fenomeno reciproco (vedi Voigt, Wied. Ann. *69*, p. 313, 1899); la cui teoria contiene posizioni e risultati ben diversi da quelli validi per il fenomeno magneto-ottico considerato.

7. Suppongo che la energia unitaria di un corpo isotropo posto in un campo vettoriale K_1 di componenti A_1, B_1, C_1 sia data da $k_1(A_1^2 + B_1^2 + C_1^2)$; se posto invece in un secondo campo vettoriale K_2 di componenti A_2, B_2, C_2, sia data da $k_2(A_2^2 + B_2^2 + C_2^2)$; se finalmente venga posto contemporaneamente nei due campi K_1 e K_2 la sua energia sia

$$
\begin{aligned}
E = k_1(A^2_1 + B^2_1 + C^2_1) + k_2(A^2_2 + B^2_2 + C^2_2) + \\
+ d(A^2_1 A^2_2 + B^2_1 B^2_2 + C^2_1 C^2_2) + \\
+ d'\{(B^2_1 C^2_2 + B^2_2 C^2_1) + (C^2_1 A^2_2 + C^2_2 A^2_1) + (A^2_1 B^2_2 + A^2_2 B^2_1)\} + \\
+ 2d''(B_1 C_1 B_2 C_2 + C_1 A_1 C_2 A_2 + A_1 B_1 A_2 B_2)
\end{aligned}
\tag{15}
$$

cioè sia la somma delle due energie, ove ciascun campo agisse isolatamente, più un termine che dipende dall'azione reciproca dei due campi. La forma di questo termine di aggiunta soddisfa alle seguenti condizioni: di annullarsi, se uno dei campi si annulla; di ridursi a $dK_1^2 K_2^2$, se un campo coincide coll'altro, ossia se $K \parallel K_2$; a $d'K_1^2 K_2^2$, se i due campi sono ad angolo retto, cioè se $K_1 \perp K_2$. Ciò posto, a causa della simmetria del termine di aggiunta rispetto ai due campi, potrò scrivere indifferentemente:

$$
\begin{aligned}
E = \{(k_1 + dA^2_2 + d'B^2_2 + d'C^2_2) A^2_1 + (k_1 + d'A^2_2 + dB^2_2 + d'C^2_2) B^2_1 + \\
+ (k_1 + d'A^2_2 + d'B^2_2 + dC^2_2) C^2_1 + 2d''B_2C_2 \cdot B_1C_1 + 2d''C_2A_2 \cdot C_1A_1 + \\
+ 2d''A_2B_2 \cdot A_1B_1\} \quad + k_2(A^2_2 + B_2^2 + C^2_2) \\
= \{(k_2 + dA^2_1 + d'B^2_1 + d'C^2_1) A^2_2 + (k_2 + d'A^2_2 + dB^2_1 + d'C^2_1) B^2_2 + \\
+ (k_1 + d'A^2_1 + d'B^2_1 + dC^2_1) C^2_2 + 2d'' B_1C_1 \cdot B_2C_2 + 2d''C_1A_1 \cdot C_2A_2 + \\
+ 2d''A_1B_1 \cdot A_2B_2\} \quad + k_1(A^2_1 + B^2_1 + C^2_1)
\end{aligned}
$$

ossia potrò dire che il secondo campo ha reso cristallino il corpo rispetto al primo campo, onde l'energia è quella di un corpo cristallino rispetto al primo campo ed isotropo rispetto al secondo — oppure che il primo campo ha reso cristallino il corpo rispetto al secondo campo, onde l'energia è quella di un

corpo isotropo rispetto al primo campo e cristallino rispetto al secondo. Tutto questo si può esprimere coi simboli

$$E = \mathcal{E}_1 + E_2 = \mathcal{E}_2 + E_1 .$$

Se noi poniamo ora due orientazioni rispettive dei due campi differenti fra di loro e le contrassegniamo con apici, avremo:

$$(16) \qquad E' - E'' = \mathcal{E}'_1 - \mathcal{E}''_1 = \mathcal{E}'_2 - \mathcal{E}''_2 .$$

8. Applichiamo ora le precedenti considerazioni al caso nostro. Il primo campo sia quello creato dal vettore luminoso; il secondo quello creato dal campo magnetico; per le due orientazioni scegliamo il vettore luminoso ed il magnetico rispettivamente coincidenti e perpendicolari; allora la (16) fornisce immediatamente la (14). Infatti nel primo caso della coincidenza dei due vettori l'energia ottica vale I / V_p e la magnetica $k_p R^2 / 8\pi$; mentre nel secondo caso dei due vettori ad angolo retto, l'ottica vale I / V_n e la magnetica $k_n R^2 / 8\pi$. E non è difficile accertarsi che in fondo le supposizioni fatte nel corso dei calcoli per giungere in base alla teoria del Voigt alla (14), sono contenute nella (15).

Ed in tal modo la (14) acquista una validità indipendente dalla interpretazione del Voigt o da qualsiasi altra sul meccanismo del fenomeno magneto-ottico. Così per es. lo Schmauss (Drude's. Ann. *12*, pag. 186, 1904), come già prima il Kerr quando trovò un primo accenno del fenomeno della birifrangenza magnetica (Rep. Brit. Ass., pag. 868, 1901), ritengono che questa sia dovuta ad un'orientazione delle particelle colloidali sospese, le quali verrebbero così a formare una specie di reticolo; dimodochè non si avrebbe un'azione diretta del campo sulle vibrazioni luminose, come negli altri effetti magneto-ottici, ma un'azione indiretta; così come i fenomeni ottici atmosferici presentati dai ghiacciuoli che cadendo si dispongono parallelamente non si considerano come dovuti ad un'azione della gravità sulla luce. Ma anche secondo l'interpretazione Kerr-Schmauss si potrebbe sempre pensare ad un fenomeno reciproco, nel senso che un'onda polarizzata avesse la virtù di tendere ad orientare le particelle sospese, da cui seguirebbe poi una permeabilità magnetica variabile colla direzione.

L'essenziale dei due fenomeni definiti come sopra, dovrebbe rimanere che la birifrangenza sia proporzionale al quadrato del campo e la cristallinità magnetica all'intensità luminosa. Si intende che ciò non basterebbe a giustificare da sè la posizione (15); la validità di questa dovrebbe poi in ogni caso essere controllata dall'esperienza.

9. La (16) ha un significato di grande generalità, potendo senz'altro applicarsi a quei casi, in cui l'esperienza appoggi la (15). Intanto essa si

applica subito all'effetto Kerr elettrostatico col risultato al quale già ebbi occasione di accennare. Mi riservo di ritornare sopra l'applicazione della (16) ad altri fenomeni, come per es. variazione di conducibilità elettrica o termica sotto l'azione di campi esterni, ecc. ecc., o casi consimili.

Fisica. — *Radioattività delle pozzolane dei pressi di Roma.* Nota di G. Martinelli ed A. Sella, presentata dal Socio Blaserna.

Sino dal 1901 era stato sospettato da uno di noi (Rend. Acc. Lincei, V, 13, 1° sem., pag. 553, 1904) che le pozzolane della Campagna Romana presentassero una certa radioattività, perchè le misure di dispersione atmosferica fatte sopra tale terreno con un apparecchio Elsler e Geitel solevano dare un valore più elevato che non sopra altri terreni. Ci accingemmo ora ad una misura della radioattività di pozzolane raccolte in alcune delle cave, che abbondano nei pressi di Roma. Riportiamo qui solo i numeri trovati lasciando ogni descrizione petrografica del materiale cimentato e così ogni deduzione sul legame fra costituzione ed attività, ciò che sarebbe assolutamente prematuro.

Il metodo di misura non si scosta da quello solito. Entro una campana di vetro sono due reti metalliche orizzontali e parallele connesse rigidamente fra di loro da un bastoncino di zolfo. L'inferiore è a terra. La superiore è sorretta da un'asta, che passa per un tappo di zolfo ed esce in un piccolo spazio chiuso da lamine di vetro piane portando un elettroscopio a foglia di alluminio. A pochi centimetri dalla rete inferiore si poneva un piattello, su cui era uniformemente distribuita la sostanza da saggiare, finamente polverizzata e del peso costante di 20 grammi. L'esperienza consisteva nel caricare la rete collegata all'elettroscopio ad un potenziale costante di circa 250 Volt, determinando poi con un microscopio munito di oculare micrometrico la caduta della fogliolina in un quarto d'ora. Le divisioni dell'oculare corrispondevano a variazioni sensibilmente lineari del potenziale rappresentando l'una circa 1 Volt. Nella tabella che segue i numeri rappresentano dunque la caduta in Volt in un quarto d'ora, corretta s'intende per la caduta senza sostanza.

Le pozzolane, gentilmente forniteci dall'ing. Mattirolo, erano state raccolte da molti anni dalle loro cave ed era così escluso che contenessero ancora l'emanazione che si trova in terra raccolta di fresco.

Via Nomentana:

Cava della Cecchina. Campione N.	1	1,1
» » » »	2	1,8

Via Tiburtina:

Portonaccio	1,2
Cava a 500 m. dall'Osteria del Fornaccio . N. 1. Strato pomiceo	1,3
» » » N. 2. Sotto al N. 1	5,1
» » » N. 3. Sopra al N. 1	3,4
Cava fra l'Osteria del Fornaccio ed il Casale Cavallari. Polverisco	2,7
Sette Camini	1,3

Via Collatina:

Cava di Salone	0,9

Via Prenestina:

Tor degli Schiavi. N. 1. Pozzolana rossa	1,5
» » » 2. » grassa	1,9
Acqua Bulicante. N. 1. Pozzolana nera	2,2
» » » 2. » rossa	1,9
» » » 3. » rossa. Strato superiore . .	1,1

Via Casilina:

Tor Pignattara. Pozzolanella	3,4

Via Tuscolana:

Porta Furba. Pozzolana nera	2,4
Quadraro. N. 1	3
» » 2. Porcino	2,2
» » 3. Pozzolanella	3,4
Cava del Pino (Vicolo delle Cave). Pozzolana nera	3,2

Via Appia Nuova:

Cessati Spiriti. N. 1. Pozzolana rossa vagliata	0,8
» » » 2. » rossa naturale	1
» » » 3. » nera	4
Caffarella (fra la Appia Nuova e la Appia Pignatelli) . . .	1,5

Via Ardeatina:

Tor Marancia. Pozzolanella	1,7
Cava Garofoli	2,9

Via Laurentina:

Tre Fontane. N. 1. Pozzolana 2,2
» » 2. Terra sottostante la pozzolana 2

Via Ostiense (fra la Ostiense e la Laurentina):

Cava della Valchetta 1
Valchetta Rocchi. N. 1. Pozzolana 1,6
» » » 2. Terra sotto al N. 1 1,5
» » » 3. Terra sopra al N. 1 4,4
» » » 4. Crosta; parte super. del cappellaccio 3,2
» » » 5. Pozzolana 2
Spinaceto 2,2

Via Portuense:

Magliana (Vigna Jacobini) 1,1

Via Aurelia:

Bravetta 3,2

Via Trionfale:

Cava Avenali 1,2
Cava Persi 2,8
Carrocetello 1,3

Per dare una idea della radioattività rappresentata da queste cifre, facciamo seguire nelle medesime unità le misure sopra le seguenti sostanze:

Nitrato di Uranile 2400
Carnotite americana 6300
Uraninite di Joachimstahl 7500

Fra i depositi di acque della provincia romana di cui abbiamo intrapreso lo studio, possiamo annunziare che il deposito dell'acqua della sorgente di Vicarello ci ha dato una forte attività rappresentata nelle unità precedenti dal numero 52.

Le sabbie del Tevere non presentano una attività apprezzabile.

Fisica. — *Sulla variazione di resistenza del bismuto in un campo magnetico debole.* Nota del dott. C. Carpini, presentata dal Socio P. Blaserna.

1. Nel 1856 Lord Kelvin, studiando le proprietà termoelettriche dei metalli, trovò che la loro resistenza è influenzata dal loro stato magnetico. Tra i metalli, che più confermarono questa veduta, primeggia il bismuto. Il Tomlinson ed il Righi dimostrarono per primi che la resistenza del bismuto varia notevolmente con il variare dell'intensità del campo magnetico in cui esso si trova. Tale fenomeno, dal 1882 fino ad oggi, fu oggetto di larghi studi per opera di illustri sperimentatori come l'Hurion, il Leduc, l'Ettingshausen ed il Nernst, il Van Aubel, il Lenard.

Di un filo di bismuto furono studiate le variazioni della resistenza tanto normalmente che parallelamente al campo, ed in due casi distinti, sia con corrente continua, sia con corrente alternata. Però le migliori ricerche in proposito si sono limitate a campi piuttosto intensi, che di rado scesero al di sotto di 2000 unità. Solo per il bismuto lamellare il Goldhammer è arrivato fino a campi di 400 unità, ricercando come la resistenza dipenda anche dalla orientazione della lamina.

Mi è parso perciò interessante, sia per colmare una lacuna finora esistente, sia per vedere che cosa diventa la legge di variazione della resistenza, enunciata da taluni autori, di studiare tali variazioni in un filo di bismuto posto normalmente in un campo magnetico variante tra 0 e 2000 unità.

2. Il filo di cui mi sono servito era una spirale bifilare Hartmann e Braun, avente la superficie di cm^2 3,46.

La sua resistenza a zero la determinai con il ponte di Wheatstone, seguendo la disposizione e le norme date dal prof. H. F. Weber (1), per eliminare resistenze di contatti e leggeri difetti di calibro: mi risultò così di Ohm 17,266 e pel coefficiente di temperatura il valore 0,003539.

3. Il metodo precedente non si sarebbe prestato bene alla misura di piccole variazioni di resistenza, nè avrebbe consentito una certa rapidità, necessaria, sia per eliminare variazioni di resistenze dovute a piccole oscillazioni di temperatura, sia perchè riusciva difficile tener costante per lungo tempo il campo magnetico. Mi occorreva dunque un metodo che permettesse la misura di piccole resistenze dell'ordine del millesimo di Ohm, e che nel tempo stesso fosse rapido.

(1) Wied. Ann. 30, pag. 638, 1887.

È noto che se primieramente si stabilisce l'equilibrio nel ponte, e poscia in uno dei rami si fa variare la resistenza d'una quantità ΔW molto piccola, l'intensità i_g della corrente che passa pel ramo del galvanometro è proporzionale a ΔW, ossia:

$$i_g = C\,\Delta W.$$

Per verificare sperimentalmente questa relazione sul mio caso speciale, intercalai in un ramo del ponte un reostato di 18 Ohm; e nell'altro ramo insieme ad un reostato di 17,50 Ohm, un filo di nichelina calibrato, sopra il quale poteva scorrere un tasto a pressione collegato con l'altro estremo del ponte.

La pila era una Daniell, che lasciavo chiusa, prima di cominciare le esperienze, per una buona mezz'ora.

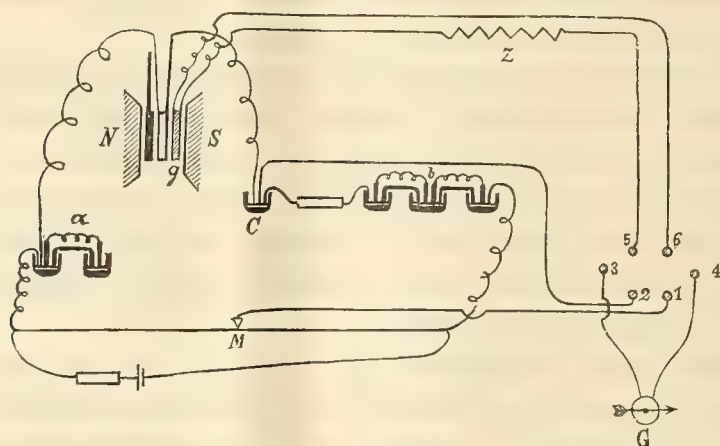



Fig. 1.

Stabilito l'equilibrio nel ponte, in maniera che il tasto fosse all'incirca nel punto di mezzo del filo, cioè in condizioni di massima sensibilità, spostavo ogni volta di mm. 5 il tasto ed osservavo la corrispondente deviazione. Ho verificato che per un tratto di cm. 20 tanto a destra che a sinistra della posizione d'equilibrio, le deviazioni corrispondenti seguono una legge lineare.

E poichè cm. 20 del filo di nichelina presentavano una resistenza di Ohm 0,3, così il metodo esposto potei adoperarlo con sicurezza fino a questo limite. Dimodochè adottai la disposizione rappresentata dalla fig. 1 per misurare le variazioni di resistenza della spirale di bismuto. Nel ramo del ponte in cui era inserita la spirale, intercalai una piccola spiralina *a* di nichelina, la cui resistenza, paragonata ad un decimo di Ohm campione col metodo dianzi descritto, mi risultò di Ohm 0,04503. Essa poteva essere

intercalata od esclusa a volontà, togliendo od immergendo un grosso filo di rame nei due pozzetti di mercurio. Nell'altro ramo del ponte, oltre un reostato, intercalai alcune spiraline b pure di nichelina di diversa resistenza, che, come la prima, potevano a volontà escludersi od inserirsi nel circuito. Il tasto M ed il pozzetto C comunicavano col la coppia 1, 2 di un commutatore: mentre alla coppia 3, 4 giungevano i fili del galvanometro; dimodochè si poteva a volontà inserire quest'ultimo o con la coppia (1,2) o con l'altra (5,6) per lo scopo che dirò in seguito. Nel ramo principale della pila intercalai un reostato per regolare, a seconda dei casi, la corrente, e quindi la sensibilità del galvanometro. La corrente che passava attraverso alla spirale di bismuto non fu mai superiore ad ampère 0,015; tantochè gli effetti di temperatura da essa prodotti, nel breve tempo necessario alla misura, erano del tutto trascurabili.

Stabilito l'equilibrio del ponte, spostando il tasto M, procedevo alla sua graduazione, cioè intercalavo la spiralina a togliendo il grosso filo di rame che la ponevo in corto circuito: ottenevo così al galvanometro una deviazione α, che nella lunga serie di misure eseguite si aggirò intorno a mm. 110: dimodochè potevo con tale sensibilità apprezzare variazioni di resistenza di Ohm 0,0004. Tale graduazione veniva ripetuta alla fine d'ogni serie di esperienze, e delle due si prendeva la media, determinando così la costante C del galvanometro, tale che fosse:

$$\Delta W = C \cdot \alpha .$$

Rimesso poi a posto il filo di rame escludente la spiralina a dal circuito, faceva agire il campo magnetico sulla spirale di bismuto, e leggevo la corrispondente deviazione del galvanometro: tale lettura veniva ripetuta un certo numero di volte, specie se le diverse deviazioni presentavano uno scartamento superiore ai due millimetri: la media di esse sostituita nella precedente formula mi forniva ΔW.

La spirale era protetta con ovatta da variazioni di temperatura, e così pure tutti i punti del ponte ove erano a contatto metalli diversi: un termometro segnava la temperatura della spirale, e mi permetteva così di determinare la resistenza della medesima quando il campo era nullo. L'Henderson ha dimostrato che la variazione della resistenza è funzione della temperatura; ma dalle sue curve risulta che la correzione da arrecarsi ai miei risultati non è sensibile nei limiti di temperatura per i quali ho osservato (19°-22°).

Il metodo descritto mi servì fino ad una variazione ΔW di Ohm 0,3; non avrei con sicurezza potuto applicarlo più oltre: pur tuttavia nella tabella che segue si vede che ho dovuto misurare variazioni di circa un Ohm. Per potere applicare lo stesso principio anche in questo caso ho proceduto così:

nell'istante in cui si creava il campo magnetico, inserivo nel secondo ramo del ponte una o due delle spiraline b, compensando così una parte di $\varDelta W$; se α è la lettura al galvanometro sarà:

$$\varDelta W = \varrho + \alpha C$$

ove ϱ è la resistenza nota inserita. Mi sono accertato che il metodo era nel mio caso giustificato.

4. Il campo magnetico era prodotto da un elettrocalamita Ruhmkorff, coi poli della superficie di cm^2 9,61 ed alla distanza di cm. 3,5. Il campo magnetico generato dalla corrente era sufficientemente uniforme come riconobbi da misure preliminari. Per ottenere sempre il medesimo campo commutavo più volte, prima di eseguire una misura, la corrente magnetizzante, chiudevo poscia il circuito del galvanometro, e lanciavo di nuovo, sempre nello stesso senso, la corrente magnetizzante. Le misure dell'intensità del campo magnetico venivano sempre fatte prima e dopo delle misure di $\varDelta W$.

Alla misura del campo mi servì una piccola bobina g a filo sottile, di superficie esterna eguale a cm^2 3,50 e dello spessore di mm. 5: l'area abbracciata dalle sue spire la determinai paragonando la deviazione galvanometrica ottenuta, per un medesimo campo, con quella data da un'altra bobina piùspessa a filo più grosso, e della quale potei così determinare con precisione l'area.

La bobina g attraverso ad una resistenta z, variabile a seconda dei casi, poteva inserirsi nel circuito del galvanometro stabilendo il contatto del paio 3, 4 con 5, 6 del commutatore.

La costante galvanometrica fu determinata mediante due grosse spirali coassiali di noto coefficiente d'induzione, lanciando una corrente nota nella primaria.

Bisognava tenere conto di due correzioni importanti: il campo magnetico, al cessar della corrente non si annullava, per il magnetismo residuo del ferro; quindi io misuravo in sostanza l'aumento di resistenza della spirale quando il campo variava da questo valore residuo al valore corrispondente all'intensità della corrente. Il valore del campo misurato coll'estrarre rapidamente la bobina era superiore, alla variazione subìta dal campo, di una quantità eguale al magnetismo residuo. Perciò dovetti dopo ogni misura del campo, determinare l'intensità residua, e correggere così il valore del campo stesso.

Inoltre bisognava tener presente che la resistenza iniziale del bismuto era la somma della resistenza, a quella temperatura, in un campo nullo, più l'aumento dovuto al campo residuo. Ora per un campo di circa 2000 unità, l'intensità del magnetismo residuo mi risultò di 36 unità: dalla tabella che segue si può dedurre che alla temperatura di 20° ad un campo di 36 unità corrisponde un aumento di resistenza di Ohm. 0,00074, mentre ad un campo

di 2000 un aumento di 0.958: perciò il vero rapporto $\frac{\Delta W}{W}$ non è $\frac{0,958}{18,475}$ ma bensì $\frac{0.958}{18,475 + 0.00074}$. La correzione, come si vede, è in questo caso ed in ogni altro trascurabile.

5. Con i risultati delle mie osservazioni ho potuto costruire la curva di mezzo della fig. 2, che dà il modo di variare del rapporto $\frac{\Delta W}{W}$ con l'intensità H del campo. Da essa estraggo la seguente tabella:

H	$\frac{\Delta W}{W} . 10^5$	H calcolato	Differenze percentuali	H	$\frac{\Delta W}{W} . 10^5$	H calcolato	Differenze percentuali
50	4.32	49.5	+ 1.0	1100	1792.2	1084	+ 1.5
100	17.87	101	— 1.2	1200	2084.3	1181	+ 1.6
200	66.05	195	+ 2.6	1300	2398.7	1281	+ 1.5
300	162.42	307	— 2.3	1400	2712.2	1378	+ 1.6
400	287.01	410	— 2.5	1500	3075.1	1483	+ 1.3
500	436.90	509	— 1.8	1600	3454.4	1591	+ 0 6
600	606.4	603	— 0.6	1700	3844.2	1699	0 0
700	795.9	697	+ 0.4	1800	4272.1	1815	— 0.8
800	1022.1	796	+ 0.5	1900	4721.3	1933	— 1.2
900	1261.5	892	+ 0.9	2000	5187.4	2053	— 2.6
1000	1539.4	991	+ 0.9				

La curva risulta costituita di un ramo d'iperbole riferito ad assi ortogonali passanti pel vertice; calcolando col metodo dei minimi quadrati i valori delle due costanti, trovo che la equazione dell'iperbole è:

$$H^2 = \frac{\Delta W}{W}\left(\frac{\Delta W}{W}\, 46318{,}0 + 5727{,}3\right) \cdot 10^4.$$

Nella terza colonna della precedente tabella sono riportati i valori di H calcolati ponendo nella precedente formula i valori della seconda; nell'ultima ho scritto le differenze percentuali tra i valori della prima e terza colonna: l'accordo è soddisfacente, dimodochè si può affermare che *la legge di variazione della resistenza del bismuto con il campo magnetizzante è iperbolica.* Questo risultato conferma le ricerche del Lenard e dell'Henderson, i quali, come ho osservato in principio, si limitarono al ramo di curva compreso fra 2000 e 30000 unità, e ne osservarono l'andamento asintotico: e spiega anche perchè il Goldhammer, con campi deboli, abbia ritenuto soddisfacente una legge parabolica.

6. Il Lenard ha posto in chiaro che la variazione di resistenza di un filo di bismuto è diversa secondochè il filo è normale o parallelo alle linee

di forza del campo magnetizzante: precisamente più piccola in questo secondo caso. Poichè le spirali di bismuto si utilizzano alla misura dei campi magnetici, mi è sembrato interessante di studiare quale è l'errore che si commette nel misurare un campo, se la spirale non è normale al campo stesso: ed in altre parole vedere come varia la resistenza con l'angolo formato dal piano della spirale con le linee di forza.

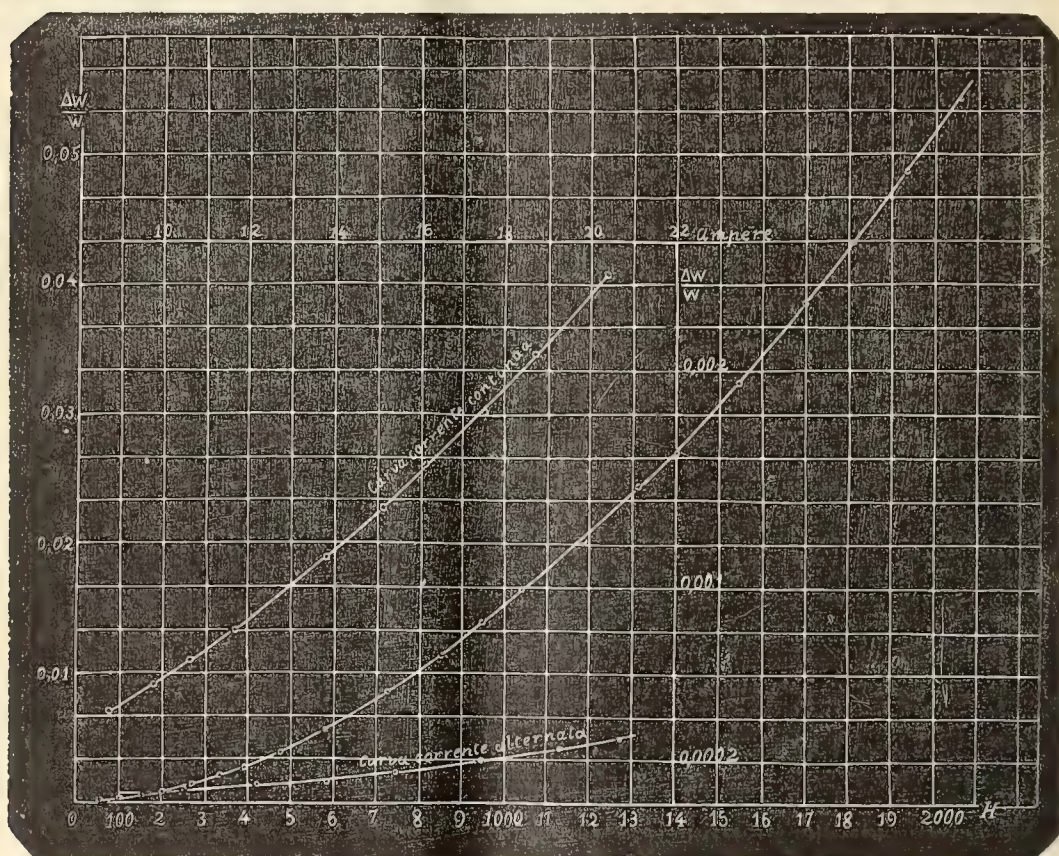



Fig. 2.

Allo scopo di avere un campo il più possibilmente uniforme ho creduto opportuno sostituire all'elettrocalamita Rumhkorff due grandi elettromagneti, le cui faccie polari di forma rettangolare avevano una superficie di cm.² 425, ed erano alla distanza di cm. 4. Per conoscere come e dove il campo fosse però uniforme divisi l'area in 12 parti eguali e misurai la corrispondente intensità, ed ebbi cura di porre la spirale in una regione ove la variazione nelle parti vicine mi risultava minore dell'1 %. La spirale, munita superiormente d'un cerchio graduato per la misura degli angoli, veniva posta normalmente al campo, osservando la massima deviazione del galvanometro.

Le variazioni di resistenza venivano misurate, a partire da questa posizione, per angoli crescenti di 11° 15'.

Nella prima colonna della seguente tabella sono scritti questi angoli: mentre nella seconda e quarta sono riportate le deviazioni galvanometriche corrette per due campi di diversa intensità: la terza e la quinta colonna sono i valori calcolati assumendo la legge di variazione sinusoidale, e prendendo come ampiezza della sinusoide la semidifferenza dei valori estremi.

α	I. SINUSOIDE		II. SINUSOIDE	
	Intensità campo 582		300	
	Osservato	Calcolato	Osservato	Calcolato
0°	199.5	. .	55.2	. .
11° 15′	202.4	202.7	56.2	55.1
22° 30′	211.0	212.0	58.5	58.6
33° 45′	224.4	225.9	62.4	62.5
45°	243.0	242.4	66.6	66.9
56° 15′	259.0	25.87	71.2	71.4
67° 30′	273.1	272.7	75.3	75.3
78° 45′	282.4	281.9	77.7	77.7
90°	285.2	. .	78.7	78.7

L'accordo tra il valore osservato ed il calcolato è abbastanza soddisfacente; perciò la resistenza della spirale può essere espressa dalla formula:

$$W = W_0 + A(1 - \cos 2\alpha)$$

essendo W_0 la resistenza per un angolo di 0°, ed A l'ampiezza della sinusoide:

7. Per alcuni metalli magnetici, come il ferro, il nikel, è stato osservato che il valore della resistenza non segue le vicende del campo magnetizzante, ma presenta un fenomeno di isteresi. J. B. Henderson studiò se anche il bismuto presenta questo fenomeno: i suoi risultati non hanno punto risolto la quistione, perchè rimasero nei limiti degli errori possibili: solo afferma che, se esiste, deve essere estremamente piccola.

Il mio metodo si prestava, per la sua sensibilità, a riprendere la questione. A tale scopo adoperai dapprima l'elettrocalamita Rumhkorff: allontanai dai suoi poli la spirale e poscia commutai più volte una forte corrente nell'elettrocalamita, allo scopo di avere sempre uno stato magnetico determinato. Interrotta la corrente, rimisi a posto la spirale e di nuovo lanciai la corrente nell'elettromagnete per un breve tempo. Il galvanometro, interrotta quest'ultima, non mi accusò la benchè minima variazione della primitiva resistenza.

Un risultato egualmente negativo ottenni generando il campo con una grande bobina senza ferro.

Per pormi anche in migliori condizioni ripetei i tentativi, avendo prima sottoposto la spirale ad un processo di smagnetizzazione, come si usa pel ferro, con correnti alternate sempre più deboli. Anche in tal caso ottenni risultati negativi; dimodochè debbo concludere che per la variazione di resistenza del bismuto col campo magnetico non è sensibile affatto l'isteresi.

8. Invece d'una vera isteresi, sembra esistere nel bismuto una « isteresi vischiosa » cioè che le variazioni di resistenza non seguono immediatamente le vicende del campo, ma ciò avviene con un ritardo. Infatti l'Eichhorn, studiando la resistenza d'una spirale di bismuto mobile in un campo non uniforme di circa 7000 unità, ha trovato che la resistenza della spirale in moto è, in un determinato punto del campo, più piccola di quello che si ha quando la spirale vi è ferma, se il moto avviene da un debole verso un forte campo, più grande invece nel caso contrario.

Mi è parso perciò interessante di vedere che cosa succede della resistenza quando la spirale si trova in un campo rapidamente alternante. A questo scopo mi sono servito d'una grossa bobina, senza nucleo di ferro; la spirale era posta nel suo punto medio con il piano parallelo all'asse. Un elettrodinamometro Siemens-Halske mi ha permesso di misurare l'intensità efficace della corrente alternata di periodi 50; essa variò da 10 a 20 ampère circa. I risultati sono rappresentati dalla curva inferiore della fig. 2, ove le ascisse sono le intensità efficaci, e le ordinate il valore di $\frac{\Delta W}{W}$.

Sostituendo alla corrente alternata, una corrente continua ho ottenuto la curva superiore, che è un ramo d'iperbole con l'equazione:

$$I^2 = \frac{\Delta W}{W}\left(\frac{\Delta W}{W} 24783 + 168028\right)$$

mentre alla curva inferiore non si addice nè l'equazione d'una iperbole nè quella d'una parabola: perciò il fenomeno si presenta di natura complessa e probabilmente dipenderà tanto dall'ampiezza che dal periodo della corrente alternata. Si può però asserire che la resistenza media in un campo rapidamente alternante è molto minore della corrispondente resistenza che si ha per un campo costante generato da una corrente eguale all'intensità efficace della corrente alternante.

Mi è grato infine di esprimere i miei più sentiti ringraziamenti al prof. H. F. Weber del Politecnico di Zurigo per il materiale ed i consigli datimi nell'esecuzione del presente lavoro.

Fisica. — *Il fenomeno Peltier al punto neutro di una coppia termoelettrica* [1]. Nota del dott. MICHELE LA ROSA, presentata dal Corrispondente D. MACALUSO.

I principî della termodinamica applicati ai fenomeni termici prodotti dalla corrente elettrica conducono, come è noto, alla relazione:

$$(1) \qquad \pi = -\frac{T}{J}\frac{dE}{dT}$$

fra π quantità di calore sviluppata od assorbita per effetto Peltier in una saldatura di una coppia termoelettrica, quando viene attraversata dall'unità di elettricità; T temperatura assoluta della saldatura; E forza termoelettromotrice; ed J equivalente meccanico della caloria. Questa relazione combinata con la legge di Avenarius e Tait

$$(2) \qquad E = k(T_1 - T)\left(T_0 - \frac{T + T_1}{2}\right)$$

nella quale T_1 e T sono le temperature assolute delle saldature di una coppia termoelettrica, e T_0 la temperatura del suo punto neutro, ci dà l'altra:

$$(3) \qquad \pi = \frac{k}{J}(T_0 - T)\,T$$

che parecchi sperimentatori hanno verificato direttamente, ma in generale a temperature diverse da quella del punto neutro, ricavando poi per estrapolazione dai risultati ottenuti a varie temperature, quelli relativi alla temperatura T_0.

L'esame sperimentale diretto del fenomeno Peltier, in prossimità del punto neutro, fu però fatto dal Budde [2] sopra una coppia ferro-rame; ma il metodo da lui impiegato non permette, invero, di conchiudere con sicurezza, dai risultati delle sue esperienze, che alla temperatura del punto neutro il fenomeno Peltier si annulla; perchè, come è facile vedere, anche quando questo fenomeno fosse indipendente dalla temperatura della coppia, cioè anche quando le quantità di calore sviluppate ed assorbite nei contatti

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisica della R. Università di Palermo.
[2] Budde, Pogg. Ann., t. CLIII, pag. 342, 1874.

si mantenessero costanti a tutte le temperature, i risultati sarebbero conformi a quelli dal Budde ottenuti.

Infatti nel circuito, del quale faceva parte la coppia cimentata, veniva introdotto alternativamente, per mezzo di un commutatore oscillante, o una coppia voltaica, o un galvanometro. L'effetto Peltier provocato, perciò, dalla corrente della pila era rivelato dal galvanometro per il conseguente effetto Seebeck. Ora supponendo per un momento che l'effetto Peltier sia costante e che i contatti abbiano la stessa capacità termica, ciò che in generale avviene approssimativamente, le variazioni di temperatura nei contatti della coppia, per il passaggio della corrente della pila voltaica, si conserveranno costanti, e quindi nella (2), mentre il fattore $(T_1 - T)$ resta costante, l'altro fattore tenderà a zero coll'approssimarsi della temperatura dell'esperienza a quella del punto neutro, e cambierà di segno quando quella temtemperatura, da minore, diventerà maggiore di T_0.

La stessa obiezione si estende alle esperienze del prof. Battelli [1], che con metodo identico a quello del Budde, ha trovato che l'effetto Peltier si annulla al punto neutro per alcune coppie formate con piombo e con leghe di piombo e stagno, stagno e cadmio. Non esistendo altre esperienze su questo punto importante della teoria dei fenomeni termoelettrici, il quale per altro è indipendente dalla legge di Avenarius e Tait, ho creduto interessante studiare il fenomeno Peltier in prossimità del punto neutro, con un metodo simile a quello del Budde, ma nel quale è evitata la causa d'incertezza sopra messa in rilievo.

Un ripiego abbastanza semplice mi permise di conseguire il mio intento. Con tre metalli differenti A, B, C ho costruito due coppie termoelettriche diverse, saldando su ciascuno degli estremi di una sbarretta del metallo B gli estremi di due fili dei metalli A e C, ed ho scelto i tre metalli in modo che, delle due coppie così risultanti, una abbia il punto neutro a temperatura facilmente accessibile e possa, perciò, servire allo studio dell'effetto Peltier; l'altra, col punto neutro a temperatura molto più elevata, possa servire a rilevare l'entità dell'effetto stesso prodotto nella prima.

Tale ripiego porta, però, con sè uno svantaggio, perchè, a meno di difficoltà praticamente molto gravi, esso non consente che l'impiego di una sola coppia; nondimeno la sensibilità del metodo, con la scelta opportuna dei tre metalli e con le necessarie cautele, è sempre tale da permettere delle buone determinazioni.

Fra i metalli più comuni quelli che mi sembrarono meglio adatti al mio scopo furono i tre seguenti: platino, zinco, ferro; la coppia platino-zinco, difatti, a parità di temperatura, ha un potere termoelettrico piuttosto elevato

[1] Battelli, Rend. Acc. Lincei, serie 4ª, vol. III, 1° sem. 1887.

rispetto a quello di qualsiasi altra coppia di metalli comuni, pur avendo un punto neutro al di sotto dei 40°; la coppia ferro-zinco, nelle medesime condizioni di temperatura, ha un potere termoelettrico molto grande ed il punto neutro intorno ai 200°.

La doppia pila, di cui mi sono servito, è costituita da una sbarretta di zinco puro, cristallino del diametro di 6 mm. circa e della lunghezza di 12 cm., spezzata a metà e risaldata a forma di V molto stretta, in modo che i due estremi vengano a trovarsi a 15 mm. circa di distanza fra loro, e ciò allo scopo di rendere fra essi meno probabile una differenza di temperatura, anche in un ambiente in cui questa non sia rigorosamente costante. Su ciascuno degli estremi di questa sbarretta sono saldati quelli di due fili, l'uno di ferro del commercio, l'altro di platino, del diametro comune di 1,5 mm.; i due fili di platino e gli estremi di quelli di ferro che si collegano alla sbarretta di zinco sono appiattiti, e nella saldatura il ferro sta fra lo zinco ed il platino.

Cominciai a determinare il punto neutro della coppia $Pt|Z_n$ nei due modi seguenti:

1. Mantenendo costante la temperatura di una delle saldature, circondandola di ghiaccio fondente, ho immerso l'altra saldatura in un bicchierino contenente olio di oliva che riscaldavo lentissimamente; un buon termometro immerso nello stesso bagno, col bulbo in contatto con la saldatura, ne segnava la temperatura. L'esperienza veniva fatta da due persone, una guardava al cannocchiale del galvanometro per colpire la massima deviazione, mentre l'altra agitava l'olio del bicchierino e leggeva il termometro. La determinazione, più volte ripetuta, veniva fatta per temperature ascendenti e discendenti.

2. Per controllare la determinazione del punto neutro ottenuta col primo metodo, le due saldature venivano immerse in due bicchierini diversi contenenti olio, e mantenendo l'uno ad una data temperatura costante t, si riscaldava l'altro fino alla temperatura t_1 per la quale s'annullava la deviazione al galvanometro; la media delle t e t_1 dà, come è noto, la temperatura del punto neutro. I risultati che così si ottennero concordarono sempre in modo soddisfacente (almeno per i miei fini) con quelli ottenuti col primo metodo.

Ecco lo specchietto dei risultati trovati:

Valori ottenuti col 1° metodo	Valori ottenuti col 2° metodo
36,6	36,7
36,4	36,6
36,9	36,5
36,6	36,5

Nonostante le scrupolose cautele impiegate, non mi fu possibile in queste determinazioni raggiungere un'esattezza maggiore a causa delle piccole dimensioni della pila, che mi costringevano a tenere vicinissimi i due recipienti a temperature diverse, e le saldature molto vicine alla superficie del liquido in cui erano immerse. Del resto sarebbe stato inutile spingere oltre l'esattezza di queste misure, perchè, per le gravi difficoltà sperimentali, non era possibile ottenerla eguale nella determinazione della temperatura alla quale si annulla l'effetto Peltier.

Le misure relative a quest'ultimo fenomeno, dopo numerosi tentativi, vennero definitivamente condotte nel modo seguente:

Mentre il circuito del quale facevano parte la coppia $Z_n|F_e$ ed il galvanometro, era interrotto, si faceva passare per la coppia $P_t|Z_n$ una corrente (che chiameremo polarizzatrice) di determinata intensità e per la durata di un minuto; interrotta in seguito questa corrente, veniva rapidamente chiuso il circuito del galvanometro, e si determinava la deviazione da questo accusata; si ripeteva indi l'esperienza facendo circolare la stessa corrente polarizzatrice nel senso inverso del precedente; la differenza delle deviazioni al galvanometro nei due casi è proporzionale alla differenza di temperatura prodotta fra le saldature della coppia dall'effetto Peltier.

Molti furono i mezzi da me tentati per tenere l'ambiente che circondava la coppia in esame a temperatura determinata, costante e quasi identica in tutti i punti. Avendo, infatti, dovuto esagerare molto la sensibilità dell'apparecchio di misura (per una differenza di temperatura di circa 0°,0001 nelle due saldature della coppia Z_n/F_e, si aveva lo spostamento di una divisione nell'immagine della scala vista nel galvanometro) bastava una piccola differenza accidentale di temperatura nei due contatti della coppia studiata, per produrre nel galvanometro delle deviazioni tali da mascherare i risultati che si avevano di mira.

Fu possibile ridurre tali deviazioni in limiti ristretti e, quel che più importa, renderle presso che costanti, impiegando come stufa una bobina la quale era formata da tre strati di filo di rame di 2,5 mm. di diametro, avvolti sopra un cilindro vuoto di legno di 60 cm. di altezza, con diametro interno di 8 cm. La superficie interna di questa bobina era rivestita con un cilindro di rame, chiuso all'estremità inferiore con un sughero e riempito fino a metà dell'altezza con sabbia, mentre l'apertura superiore era chiusa con un grosso tampone di bambagia ed un secondo sughero. Nel mezzo della cavità così formata era disposta la coppia in esame ed il termometro, di cui il bulbo con ogni cura si disponeva esattamente fra le due branche della V di zinco senza toccarla. La bobina era rilegata ai poli della corrente stradale con l'intermediario di un reostata a lampade.

Nel circuito della coppia $P_t|Z_n$ fu disposto un milli-amperometro Siemens, convenientemente shuntato, ed un reostata per misurare e regolare

l'intensità della corrente polarizzatrice; un interuttore a quattro pozzetti a mercurio per interrompere e commutare la corrente e due elementi Daniell.

Per le misure, nel circuito della $Z_n|F_e$ fu impiegato un galvanometro corazzato, modello sferico (di Du Bois e Rubens) di alta sensibilità, montato con l'equipaggio più leggiero ed utilizzandone solo una bobina della resistenza di 5 Ohm. Fu astatizzato in guisa di conferirgli una sensibilità grande, ma non eccessiva, in modo che lo zero conservava una posizione sufficientemente fissa. La sensibilità di questo strumento veniva determinata ogni giorno e rioondotta ad un valore costante.

La chiusura del circuito galvanometrico attraverso la coppia $Z_n|F_e$ era fatta con un interruttore, nel quale una spina serviva a stabilire il contatto fra due grossi blocchi d'ottone; l'insieme era ben protetto dal calore irradiato dalla mano.

Per evitare inoltre le correnti parassite per differenza di temperature fra i contatti dei fili di rame del circuito con quelli di ferro saldati alla V di zinco, questi ultimi fili si prolungavano per oltre 150 cm. al di fuori della bobina che racchiudeva la coppia; ciascuno di essi era protetto da un tubicino di caoutchouc che si estendeva circa 30 cm. al di là del punto in cui il filo di ferro si saldava ad uno dei due capi del cordoncino a fili di rame rilegato al galvanometro; i due tubicini, poi, erano fortemente attaccati insieme ed introdotti dentro un altro tubo di caoutchouc che veniva tuffato, tranne gli estremi, in una vasca abbastanza ampia, ricoperta da una cassetta di cartone e riempita con acqua. Solamente con tutte queste minuziose cautele fu possibile fare delle buone misure; la variazione di temperatura nell'ambiente della pila studiata avveniva allora in modo regolare e e sufficientemente uniforme. Tra le due branche della coppia la differenza di temperatura si poteva rendere tanto piccola, anche a regime non perfettamente costante, che chiudendo il circuito del galvanometro l'ago di questo si spostava solo di pochissime divisioni della scala; tale spostamento si potè anche rendere inferiore a cinque divisioni.

Prima di esporre i risultati delle esperienze faremo alcune osservazioni sull'entità degli errori possibili:

a) La temperatura della stufa era misurata con lo stesso termometro con cui fu fatta la determinazione del punto neutro. Siccome la temperatura variava lentamente (di pochi decimi in un'ora) ed il bulbo del termometro era collocato tra le branche della pila, la temperatura da esso indicata poteva ritenersi coincidente con quella della pila, a meno del piccolo riscaldamento prodotto dalla corrente polarizzatrice.

b) L'intensità di tale corrente, che fu sempre di 0,90 ampère, era determinata con un milli-amperometro shuntato in modo che una divisione corrispondeva ad un centesimo d'ampère; quindi l'errore massimo che poteva

essere commesso nella lettura, non poteva raggiungere un centesimo del valore totale.

c) La durata del passaggio della corrente polarizzatrice veniva determinata con un buon contasecondi e l'errore massimo doveva certamente essere inferiore ad 1″; però anche un tale errore non poteva apportare conseguenze apprezzabili, perchè, data la piccolezza della coppia, dopo un minuto il regime permanente era sensibilmente raggiunto, come risultò da apposito esame.

d) Nel leggere la deviazione al galvanometro, per la grande mobilità dell'ago e per la deviazione iniziale, si aveva un' incertezza di una divisione; ma al diminuire dell'effetto Peltier, al diminuire cioè dell'entità della deviazione, l'ago conservava meglio la posizione di riposo, e non era difficile fare la lettura con un' incertezza alquanto minore di una divisione, quando si aveva cura di lasciare molto tempo la coppia nelle stesse condizioni di temperatura.

Nel seguente quadro sono esposti i valori medî dei risultati avuti in numerose esperienze. I due segni — e + servono a distinguere il senso della corrente polarizzatrice, con t sono indicate le temperature d'esperienza, con Δ le deviazioni lette alla scala e con π le differenze delle Δ, che sono, come sappiamo, proporzionali all'effetto Peltier. Le divergenze massime fra le varie serie di misure di cui è registrata la media non superano 1,5 divisioni.

Chiusura	t	Δ	π
—	19°	32,5	23
+	»	9,5	
—	22°	31,3	18,8
+	»	12,5	
—	24°	29,5	16,2
+	»	13,3	
—	26°,4	24,8	13,3
+	»	11,5	
—	28°,5	23	10
+	»	13	
—	29°,5	23,5	7,5
+	»	16	
—	31°	21	6
+	»	15	
—	32°	19,4	4,6
+	»	14,8	
—	34°	18,6	2,5
+	»	16,1	
—	35°,4	17,9	1,5
+	»	16,4	
—	37°,4	15	— 1,12
+	»	16,12	
—	39°	14,9	— 2,4
+	»	17,3	
—	41°,8	12,5	— 4,9
+	»	17,4	
—	46°,5	9,1	— 9,4
+	»	18,6	

Dai numeri registrati in questa tabella emerge nettamente che la temperatura alla quale s'annulla il fenomeno Peltier deve essere al di sopra di 36° ed al di sotto di 37°; costruendo un diagramma avente per ascisse le temperature e per ordinate i valori corrispondenti di π, dal punto in cui la curva taglia l'asse delle ascisse si deduce che l'effetto Peltier si annulla poco al di sopra di 36°,5 mentre il punto neutro fu trovato a 36°,6 (media dei valori registrati nello specchietto I).

Concludendo: le mie esperienze mi mettono in grado di affermare che lo scostamento, se esiste, fra la temperatura a cui s'annulla il fenomeno Peltier nella coppia termoelettrica $Z_n|F_e$ e la temperatura del punto neutro di questa coppia, cade nei limiti degli errori d'esperienza.

Ringrazio il prof. Macaluso per gli aiuti che mi ha apprestati in questa ricerca.

Chimica fisica. — *Sul punto critico di soluzioni saline diluite* [1]. Nota preliminare di Leone Levi-Bianchini, presentata dal Corrispondente R. Nasini.

I fenomeni critici presentati da sistemi costituiti di un solvente volatile che scioglie una sostanza solida a debole tensione di vapore furono oggetto di studio recente da parte di Centnerszwer e Smits. Già Hannay e Hogarth [2] avevano riscontrato che oltre il punto critico, l'alcole etilico, l'etere ed altri liquidi organici potevano ritenere in soluzione sali non volatili; gli autori però non avevano effettuato che ricerche quasi esclusivamente qualitative sul fenomeno, facendone rilevare l'importanza per il concetto di continuità dello stato liquido col gassoso. Più tardi la teoria di Van der Waals estesa al caso di miscele binarie aprì il campo a più vaste ricerche [3].

Però dopo Hannay e Hogart solo B. Wood [4] riprese in esame le soluzioni di sali inorganici ed incidentalmente e senza far misure. A Centnerszwer si deve la maggior luce che si va facendo in questo campo: egli studiò [5] le temperature critiche di soluzioni diluite di sostanze organiche in NH^3 ed SO^2 liquide, giungendo, mediante una serie di ricerche eleganti e complete, a risultati notevoli, cioè a stabilire come esista — almeno nei casi più semplici di sostanze pochissimo volatili (urea, antracene, fenantrene...) stabili e non suscettibili di combinarsi col solvente — una proporzionalità fra la concentrazione e l'innalzamento della temperatura critica del solvente con una regola analoga a quella di Raoult. Riscontrò poi nel fenomeno critico molte particolarità tra cui l'enorme influenza del grado di riempimento (densità del sistema nell'intorno critico) sulle temperature osservate e stabilì esattamente il concetto di punto critico di soluzioni, partendo dalla definizione di fase critica di Willard Gibbs.

Smits [6] e poi Centnerszwer e Teletow [7] studiarono la curva di solubilità nell'intorno del punto critico, l'uno per soluzioni eteree di antrachinone,

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Padova.

(2) Proceedings of the Royal Soc. 29, 324, 30, 184 (1880). Cfr. Jahresberichte del 1879 e 1880.

(3) Zeitsch. f. phys. Chemie 5, 133, 1890. Cfr. poi i lavori di Kuenen e di Caubet, ibid. 40, 265, 1902, per non citare che i più cospicui.

(4) Zeitsch. f. phys. Chemie, 19, 694.

(5) *Ueber kritische Temperaturen der Lösungen*, Zeitschr. f. phys. Chemie, 46, 427-501, 1903.

(6) *Die Löslichkeitkurve in der kritischen Gegend*. Zeitschr. f. Elektrochemie IX, 663, 1903.

(7) Ibid. IX, 799, 1903.

gli altri per le soluzioni già esaminate nel precedente lavoro di Centnerszwer, applicando la legge delle fasi e la teoria di Van der Waals nell'elegante forma datale da Roozeboom.

Per consiglio del prof. Nasini, io ho iniziato una serie di esperienze per riprendere in esame le soluzioni saline riguardo i fenomeni critici, partendo dalla considerazione che in esse (almeno in quelle osservate) il corpo disciolto ha una tensione di vapore realmente trascurabile e che la ionizzazione, dimostrata praticamente nulla da Walden e Centnerszwer (1) alla temperatura critica, non disturba il fenomeno.

Feci ricerche preliminari su soluzioni diluite in alcole metilico di cloruro, bromuro, ioduro di litio trovando che — almeno in limiti ristretti di concentrazione — si ha omogeneità perfetta alla temperatura critica ed oltre; che la temperatura critica viene innalzata rilevantemente e proporzionalmente alla concentrazione, paragonando però tubicini in cui il menisco scomparisce nella medesima posizione (in mezzo). Fatti analoghi osservai per i bromuri e ioduri di sodio e potassio, sebbene per i bromuri la solubilità sia molto limitata. Con cloruro di sodio e di potassio si ha abolizione della solubilità a temperatura inferiore alla critica del solvente, egualmente si comporta il cloruro di stronzio. I cloruri di bario e calcio sembrano subire alterazioni e presentano fenomeni complessi che ricordano quelli della « condensazione retrograda » di miscele liquide. Scomposizioni subiscono pure i cloruri di zinco, di cadmio, di ferro ed il solfocianato potassico, che com'è noto, posseggono attitudini a provocare reazioni in vario senso sulle sostanze organiche.

Riguardo al cloruro di cobalto che Hannay e Hogarth sostennero — per soluzioni in alcole etilico — rimaner disciolto nel vapore compresso oltre la temperatura critica, osservai che ciò avviene realmente anche in alcole metilico, però si ha una graduale scomposizione del $CoCl^2$ con formazione di un deposito bianco, insolubile: facendo ripetute esperienze con lo stesso tubicino si vede un quasi completo scolorarsi della soluzione cobaltica ed un contemporaneo diminuire della temperatura critica fino ad avvicinarsi a quella del solvente puro. In ogni modo quest'esperienza è assai dimostrativa pel fenomeno: prima della temperatura critica, il vapore sovrastante alla soluzione azzurra è incoloro e al punto critico tutto il contenuto del tubo è omogeneo ed azzurro.

Scomposizioni subiscono pure il cloruro e solfato di rame ed il cloruro di nikel già al di sotto della temperatura critica.

Esaminai anche soluzioni acetoniche di $CuCl^2$, $CoCl^2$, HgJ^2, ed altri sali, ma con poco successo, riscontrando scomposizioni o abolizione della solubilità.

(1) Zeitschr. f. physik. Chemie, 39, pag. 555, 1902.

Da alcune esperienze eseguite sembra che la pressione critica delle soluzioni saline sia superiore a quella del solvente puro ed aumenti con la concentrazione; ed era da prevedersi. I punti critici di miscele omogenee sono valori assoluti che dipendono solo dalla natura delle sostanze e dalla composizione della miscela, Ostwald [1] li chiama « punti critici assoluti o di ordine nullo » perchè non possiedono nessun grado di libertà. Ciò significa che se alla temperatura critica vera (quella che Centnerszwer [2] fa corrispondere al « grado critico di riempimento ») corrisponde un valore determinato della densità (critica), rimanendo fisse queste circostanze, fisso deve essere il valore della pressione e a variazioni della temperatura critica con la concentrazione, devono corrispondere variazioni fisse della densità e della pressione con la concentrazione; ed è probabile, per le relazioni che legano le variabili, che determinano le equazioni dello stato critico, che la variazione della pressione sia sottoposta a una legge analoga alle variazioni della temperatura critica.

Avendo dovuto completamente modificare il metodo d'esperienza in causa alla complessità dei fenomeni osservata, e dovendo superare non poche difficoltà sperimentali come il riempimento dei tubi con la soluzione, lasciando invariata la concentrazione, avendo dovuto modificare il bagno riscaldante ed il dispositivo per agitare i tubi, mi riprometto di pubblicare al più presto dati numerici positivi riguardanti la temperatura e la pressione critica di soluzioni saline diluite, estendendo le osservazioni a varî solventi e studiando alcune scomposizioni operate dai sali in quelle condizioni.

Chimica. — *Nuove ricerche sulle soluzioni solide.* Nota di G. Bruni e A. Trovanelli [3], presentata dal Socio G. Ciamician.

I.

È noto come non sia stato ancora riscontrato alcun caso di isomorfismo o di formazione di cristalli misti fra composti ossigenati e solforati. Data la analogia assai spiccata che in molte serie di composti, sia organici, sia inorganici si manifesta fra derivati dell'ossigeno e dello zolfo, ciò può apparire strano. Non mancarono infatti ricerche per vedere se per esempio fra urea e tiourea e fra i loro derivati esistano relazioni cristallografiche [4] o

[1] Lehrb. der Allgem. Chemie, II, 2, pag. 671, II ediz. 1899.

[2] Memoria citata, pag. 485 e seg.

[3] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

[4] G. Mez, Zeitschr. f. Krystall. XXXV, 26 (1901).

tendenza a fornire cristalli misti [1], ma esse condussero sempre a risultati negativi.

Dalle ricerche di Garelli è noto che tanto i composti della serie furanica, come quelli della serie tiofenica diano soluzioni solide coi corrispondenti derivati della serie benzolica, ciò che lascia supporre che anche fra essi tali corpi possano fornire cristalli misti; di tale fatto, per quanto verosimile, non si ha però alcuna dimostrazione diretta.

Noi abbiamo intrapreso una serie di ricerche per vedere se fra composti organici ossigenati e solforati possa accadere la formazione di soluzioni solide; i composti studiati appartengono quasi tutti alla serie grassa; taluni di essi contengono il gruppo $\gtrdot$CSH sostituito ad un gruppo $\gtrdot$COH; altri presentano invece l'agruppamento $>C=S$ sostituito a $>C=O$.

Acido acetico e tioacetico.

All'acido tioacetico spetta, come è noto, la formola $CH_3-C\begin{smallmatrix}\diagup SH \\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{smallmatrix}$. Il prodotto impiegato proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum; fu ridistillato e bolliva esattamente a 93°; fu pesato ed introdotto nell'apparecchio crioscopico in palline tarate. Sciolto in acido acetico glaciale diede abbassamenti anormalmente piccoli che lasciano concludere alla formazione di soluzione solida:

Concentrazioni	Abbass. termometrici	Peso molecolare (K = 39) $C_2H_4OS = 76$
1,087	0°,41	103
1,868	0,71	102
2,577	0,98	102
4,441	1,645	105
1,316	0°,52	99
3,175	1,22	101
4,469	1,69	103

Acetamide e tioacetamide.

Come solvente fu impiegata l'acetamide. Secondo N. Castoro [2], questo corpo sarebbe inservibile come solvente crioscopico poichè esso per ripetute

[1] A. Fock, Zeitschr. f. Krystall. XXVIII, 384 (1897).
[2] Gazz. chim. ital. 1898, II, 317.

fusioni perderebbe ammoniaca e così si altererebbe continuatamente il punto di congelamento. La cosa apparisce già inverosimile quando si pensi che si tratta di un corpo che distilla inalterato a 221° ed infatti noi abbiamo trovato che l'affermazione di Castoro è del tutto inesatta. Quando si abbia cura di evitare l'umidità operando in una corrente di aria secca, l'acetamide è un solvente ottimo che permette letture rapide e concordanti.

Il prodotto impiegato proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum e fondeva esattamente a 82°. Fu necessario determinare la costante di abbassamento molecolare, ciò che fu fatto sciogliendovi come corpi normali l'uretano, la naftalina ed il difenile:

Concentrazioni	Abbassamenti termom.	Depress. molecolare
	Con Uretano: $C_3H_7O_2N = 89$	
0,905	0°,37	35,5
1,681	0,68	36,0
2,393	0,98	36,4
	Con Naftalina: $C_{10}H_8 = 128$	
0,993	0°,26	33,5
1,912	0,50	33,4
2,800	0,72	33,0
	Con Difenile: $C_{12}H_{10} = 154$	
0,902	0°,22	37,5
1,686	0,41	37,4
2,492	0,60	37,0

Come valore medio più probabile tenemmo $K = 36,3$. La tioacetamide fu preparata trattando all'ebollizione una soluzione benzolica di acetamide con pentasolfuro di fosforo, filtrando e lasciando cristallizzare per svaporamento del benzolo. Si presentava in belle lamine che cristallizzate dal benzolo erano perfettamente incolore e fondevano a 108°.

Sciolta in acetamide, diede abbassamenti anche superiori ai normali:

Concentrazioni	Abbassamenti term.	Depr. mol.	P. mol. ($K = 36,3$) $C_2H_5NS = 75$
0,726	0°,37	38,2	64,3
1,217	0,66	40,7	65,4
2,071	1,17	42,3	71,2

Siccome l'acetamide, come risulta dai lavori di Walden [1] e da quelli di uno di noi assieme ad A. Manuelli che saranno pubblicati altrove, è un solvente dotato di forte potere ionizzante e d'altra parte le tioamidi sono secondo Franklin e Kraus [2] notevolmente dissociate in soluzione nell'ammoniaca liquida, così ci nacque il sospetto che la tioacetamide fosse dissociata anche in soluzione di acetamide e che i maggiori abbassamenti dovuti a questo fatto mascherassero le minori depressioni dovute alla formazione di cristalli misti. Per risolvere tale questione pensammo di sciogliere la tioacetamide in formamide.

Quest'ultimo solvente deve, come risulta dal confronto delle rispettive costanti dielettriche (Walden loc. cit.: acetamide, DEK = 59,2; formamide, DEK = 78,4), possedere un potere ionizzante anche maggiore di quello dell'acetamide. Dovrebbe quindi in esso (data l'esattezza dell'ipotesi sopra esposta) rimanere anche più spiccata la prima causa di anomalia, e mancare invece l'altra dovuta alla formazione di soluzioni solide.

La formamide impiegata proveniva da Kahlbaum; fu distillata a pressione ridotta e quindi purificata per cristallizzazione frazionata. La frazione impiegata si congelava esattamente a 0°. Ne fu determinata la costante molecolare di abbassamento sciogliendovi l'uretano ed il p.nitrotoluolo:

Concentrazioui	Abbassam. termometrici	Depressioni molec.
	Con Uretano: $C_3H_7O_2N = 89$	
1,222	0°,49	35,6
2,355	1,04	39,4
3,331	1,44	38,4
	Con p.Nitrotoluolo: $C_7H_7O_2N = 137$	
0,734	0°,20	37,2
1,362	0,39	39,2
2,090	0,60	39,3

Come valore medio più probabile tenemmo K = 38,5.

Vi sciogliemmo ora la tioacetamide, ma ottenemmo abbassamenti perfettamente normali, ciò che prova che la tioacetamide non è sensibilmente dissociata in queste condizioni e che perciò in acetamide è da escludersi la formazione di cristalli misti:

Concentrazioni	Abbassamenti term.	Depr. mol.	Peso mol. (K = 38,5
0,792	0°,41	38,8	74,4
1,348	0,69	38,4	75,2
2,034	1,01	37,2	77,5
			$C_2H_5NS = 75$

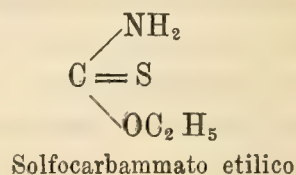
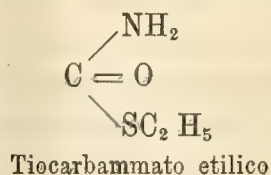
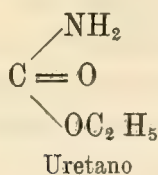
(1) Zeitschr. f. physik. Ch. XLVI, 146, 175 (1903).

(2) Amer. Chem. Journ. XXIII, 292 (1900).

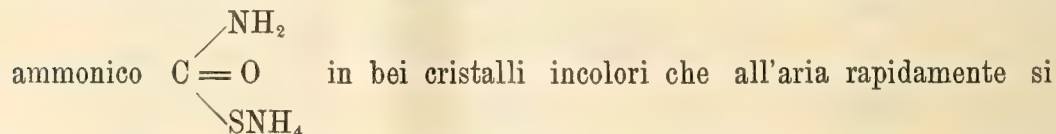
Uretano e tiouretani.

Esistono come è ben noto due differenti mono-tiouretani secondo che l'atomo di zolfo è sostituito all'ossigeno ossidrilica dell' uretano o all'ossigeno legato doppiamente al carbonio: i due tioacidi corrispondenti sono distinti coi nomi di acido tiocarbammico il primo e solfocarbammico il secondo:

$$C{\overset{\diagup NH_2}{=O}}\diagdown OC_2H_5 \qquad C{\overset{\diagup NH_2}{=O}}\diagdown SC_2H_5 \qquad C{\overset{\diagup NH_2}{=S}}\diagdown OC_2H_5$$

Uretano — Tiocarbammato etilico — Solfocarbammato etilico

Eseguimmo esperienze con entrambi questi composti sciogliendoli in uretano.

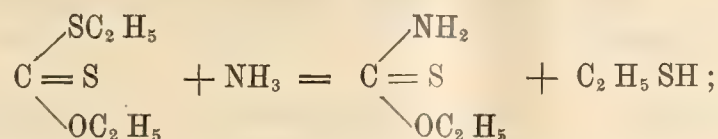
L'uretano impiegato come solvente proveniva dalla fabbrica di Kahlbanm e fondeva esattamente a 49°. Come costante tenemmo il valore $K = 51,4$ che risulta dai lavori di Eykman.

Il tiocarbammato etilico fu preparato nel modo seguente: per azione dell'acido solforico sul solfocianato potassico preparammo l'ossisolfuro di carbonio; questo gas convenientemente purificato per passaggio attraverso a tubi contenenti pomice impregnata di HgO e caucciù non vulcanizzato, fu fatto passare in una soluzione alcoolica di ammoniaca e si ottenne così il sale ammonico $C{\overset{\diagup NH_2}{=O}}\diagdown SNH_4$ in bei cristalli incolori che all'aria rapidamente si colorano in rosa. Questo sale prontamente seccato fu per trattamento in tubo chiuso a bagno maria con bromuro d'etile trasformato finalmente nell'etere etilico corrispondente. Era cristallizzato in belle lamine e fondeva a 108°.

Per assicurarci che esso non abbia in solventi che non hanno con esso relazioni di costituzione peso molecolare superiore al normale, lo sciogliemmo in fenolo:

Concentrazioni	Abbassam. termometrici	Peso molec. ($K = 75$) $C_3H_7ONS = 105$
0,855	0°,63	102
1,569	1,15	102

Il solfocarbammato etilico o xantogenammide fu preparato facendo prima agire in soluzione alcoolica il bromuro d'etile sul xantogenato potassico;

indi trattando lo xantogenato etilico così ottenuto con ammoniaca alcoolica:

$$C{\begin{matrix}\diagup SC_2H_5\\ =S\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}} + NH_3 = C{\begin{matrix}\diagup NH_2\\ =S\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}} + C_2H_5SH;$$

cristallizzata dall'etere la xantogenammide si presentava in lamine incolore che fondevano esattamente a 38°.

Sciogliendo ora i due tiouretani isomeri nell'uretano ottenemmo che il tiocarbammato diede abbassamenti più piccoli dei normali, l'anomalia assai spiccata lascia concludere con certezza alla formazione di soluzioni solide; il solfocarbammato o xantogenammide invece diede abbassamenti al tutto normali ed anzi leggermente superiori ai normali:

Concentrazioni	Abbassam. termometrici	Peso molec. ($K = 51,4$)
	I. Con $C{\begin{matrix}\diagup NH_2\\ =O\\ \diagdown SC_2H_5\end{matrix}}$	$C_3H_7ONS = 105$
0,963	0°,27	182
1,751	0,51	185
2,722	0,75	184
	II. Con $C{\begin{matrix}\diagup NH_2\\ =S\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}}$	
0,848	0°,46	94
1,596	0,86	95
2,401	1,30	94

Dai composti della serie grassa finora impiegati risulterebbe quindi che i composti contenenti il gruppo $\gtrdot C - SH$ (acido tioacetico e tiocarbammato etilico) danno soluzioni solide coi corrispondenti derivati contenenti il gruppo $\gtrdot C - OH$. Invece i composti solforati contenenti il gruppo $>C = S$ (tioacetamide e xantogenammide) non sono capaci di cristallizzare coi composti ossigenati corrispondenti.

Fenolo e tiofenolo.

Il tiofenolo impiegato proveniva dalla fabbrica di Schuckardt; fu ridistillato e bolliva esattamente a 168°; fu introdotto nell'apparecchio criosco-

pico in palline tarate. Sciolto in fenolo dà abbassamenti perfettamente normali; la regola trovata pei composti alifatici sembra quindi non valere per i derivati aromatici:

Concentrazioni	Abbassam. termometrici	Peso molec. (K = 75) $C_6H_6S = 110$
0,718	0°,52	103
1,688	1,14	111
2,391	1,62	111
3,394	2,22	114

II.

È noto come l'isomorfimo fra il fluoro e gli altri alogeni nei composti semplici sia tutt'altro che ben stabilito. Si può anzi dire che di casi di isomorfismo bene studiati si conosca solo quello dei fluoruri e cloruri doppi degli elementi tetravalenti, poichè non si può prendere come prova convincente di isomorfismo il fatto che i fluoruri alcalini cristallizzano in cubi del sistema regolare come i corrispondenti cloruri e bromuri.

I composti fluorurati organici non vennero sotto questo rapporto mai studiati. Era quindi non senza interesse il vedere se essi diano soluzioni solide coi rispettivi cloroderivati.

Come fluoroderivato più adatto per la sua preparazione relativamente facile e la temperatura di fusione (21°) che lo rende comodo ad essere usato come solvente scegliemmo il *p.nitro-fluorobenzolo* che ottenemmo nitrando con acido nitrico fumante il fluorobenzolo. Una piccola parte di quest'ultimo fu preparata da noi trattando la benzoldiazopiperidide con acido fluoridrico; non ci sarebbe però stata possibile questa ricerca, se il professore Paternò che fu il primo scopritore dei fluoroderivati aromatici, non avesse con grande liberalità, di cui vivamente lo ringraziamo, posti a nostra disposizione 40 grammi dell'interessante composto.

Il p.fluoronitrobenzolo non è un solvente crioscopico molto buono poichè dà forti fenomeni di soprafusione e cristallizza troppo lentamente. Ne determinammo approssimativamente la costante sciogliendovi il difenile ed ottenemmo dei valori non troppo concordanti ma oscillanti intorno a 100. Non vi fu bisogno del resto di determinare la costante con precisione maggiore. Infatti sciogliendovi il corrispondente p.cloronitrobenzolo (p. fus. 83°) si ottengono abbassamenti del punto di congelamento nulli affatto, e procedendo anzi nelle concentrazioni si hanno dei piccoli innalzamenti.

Si ha dunque fra fluoro — e cloronitrobenzolo un isomorfismo assai spiccato.

Facemmo poscia esperienze impiegando come solvente il p.cloronitro — e come corpo sciolto il p.fluoronitrobenzolo. La costante del cloronitrobenzolo fu determinata sciogliendovi l'uretano, il difenile e la naftalina:

Concentrazioni	Abbassam. termometrici	Depress. molec.
	Con Uretano: $C_3 H_7 O_2 N = 89$	
0,696	0°,83	106,4
	Con Difenile: $C_{12} H_{10} = 154$	
0,827	0°,59	110,0
1,465	1,02	108,2
2,079	1,45	108,4
	Con Naftalina: $C_{10} H_8 = 128$	
0,930	0°,79	108,6
1,523	1,29	108,4
2,169	1,83	108,0

Come valore medio più probabile tenemmo $K = 108$. Sciogliendovi ora il p.fluoronitrobenzolo ottenemmo un' anomalia non fortissima ma assai spiccata sopratutto se si pensa che, come lo dimostra la perfetta concordanza dei valori precedenti, il cloronitrobenzolo è un solvente ottimo e che permette delle letture della massima precisione:

Concentrazioni	Abbassam. termometrici	Pesi molec. ($K = 108$) $C_6 H_4 O_2 NFl = 141$
0,504	0°,35	155
1,831	1,20	164
2,561	1,65	167

Il caso della anomalia debole sciogliendo il fluoro — nel cloronitrocomposto, mentre operando inversamente si ha addirittura un innalzamento, è un caso speciale di un fenomeno che si deve aspettare teoricamente e che fu costantemente osservato nelle ricerche sulle soluzioni solide: quando si hanno due corpi isomorfi con una notevole differenza nel punto di fusione, sciogliendo quello che fonde più alto in quello che fonde più basso si ha un' anomalia molto più spiccata che operando in senso inverso.

Dalle nostre ricerche risulta, quindi, per la prima volta un caso di isomorfismo fra fluoro — e cloro — derivati organici.

Chimica. — *Sui picrati di composti non saturi.* Nota di G. Bruni e E. Tornani [1], presentata dal Socio G. Ciamician.

I cosidetti composti molecolari o di addizione hanno negli ultimi tempi richiamato ripetutamente l'attenzione dei chimici; da un lato in base alla teoria delle fasi ne furono rigorosamente studiate le condizioni di formazione e di dissociazione, dall'altro non mancarono notevoli tentativi teoretici per chiarirne la costituzione meglio che ammettendo una semplice addizione fra molecole.

Già da molto tempo era del resto apparso evidente a varî chimici eminenti quanto sia arbitraria ed artificiosa la distinzione fra composti atomici e molecolari, quanto sia innaturale la divisione delle combinazioni chimiche in due categorie di una delle quali sia assolutamente da non tener conto nello stabilire le teorie sulla valenza ecc. In questo senso si espressero già il Jörgensen nel 1869 ed il Mendelejeff nel 1871 [2] e non meno esplicitamente il Paternò il quale in una discussione avvenuta nel XII Congresso degli scienziati italiani (Palermo 1875) ebbe a dire che *quelle che si dissero combinazioni molecolari, non differiscono dalle altre che per una minore stabilità e non rappresentano che accidenti delle chimiche combinazioni* [3].

Tra le teorie moderne la più interessante ed ingegnosa è senza dubbio quella dell'Abegg [4] il quale mediante l'ammissione per ogni elemento di valenze e controvalenze in numero complessivamente di otto, riesce a spiegare la formazione dei cosidetti composti molecolari come il prodotto dell'azione di valenze o controvalenze latenti.

Tra i composti molecolari più degni d'attenzione si trovano quelli che l'acido picrico forma con sostanze di natura non basica, quali gli idrocarburi ed altri corpi aromatici. Tali picrati sono in soluzione in gran parte dissociati nei loro componenti, in piccola parte esistono però anche come molecole complesse; questo fatto risulta dalle esperienze di Behrend [5] e da quelle crioscopiche di Bruni e Carpenè [6] ed inoltre dalla circostanza che le soluzioni della maggior parte di tali picrati presentano colorazioni rosso-aranciate o rosso-scure ben differenti dal colore delle soluzioni di acido picrico. Il fatto di essere dissociati nei loro componenti non è del resto

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Cfr. Abegg, Zeitschr. f. anorg. Ch. XXXIX, 348 (1904).

(3) Gazz. chim. ital., V, 351 (1875).

(4) Loc. cit.

(5) Zeitschr. physik. Chem. XV, 183 (1894).

(6) Gazz. chim. ital., XXVIII, *b*, 71 (1898).

proprio di questi picrati d'addizione, ma è comune altresì a quelli delle basi organiche non troppo energiche, cosicchè Bruni e Carpenè conclusero (loc. cit., pag. 82) che *non esiste un distacco netto fra il comportamento crioscopico dei picrati d'addizione e quello dei picrati delle basi organiche.*

È notevole che la proprietà di formare prodotti di addizione con certi idrocarburi aromatici, p. es. con la naftalina non spetta solo all'acido picrico, ma altresì a quasi tutti i polinitroderivati aromatici; una eccezione forma solo il trinitromesitilene $C_6 . (CH_3)_3 . (NO_2)_3$ che per non contenere più alcun atomo d'idrogeno sostituibile nel nucleo aromatico, differisce tanto nell'aspetto esterno e nelle proprietà degli altri polinitrocomposti [1].

Dall'altro lato tutti i corpi non basici che dànno composti d'addizione con l'acido picrico, appartengono alla serie aromatica e sono perciò non saturi. È però notevole che i composti aromatici a catene laterali o costituiti da più nuclei uniti da una catena grossa (alchilbenzoli, difenilmetano, dibenzile ecc.) non formano picrati. Era interessante vedere cosa accada quando la catena laterale sia non satura. Dello stirolo non si conoscono composti d'addizione, ma il fatto che esso resta liquido fino a temperature assai basse deve influire rendendo in ogni modo il composto estremamente instabile; dello stilbene non si conosce un picrato, ma bensì un composto col cloruro di picrile. Particolarmente interessante si presentava il picrato dell'anetolo $CH_3O . C_6H_4 . CH = CH . CH_3$ preparato e descritto da Ampola [2]. L'anetolo appartiene infatti ad un importante gruppo di fenoli ed eteri fenolici a catene laterali non sature che si divide in due serie, i componenti dell'una delle quali contengono la catena allilica $— CH_2 . CH = CH_2$ e quelli dell'altra la catena propenilica $— CH = CH . CH_3$. Ci proponemmo di ricercare se fra queste due serie di composti esista una differenza quanto alla proprietà di combinarsi coll'acido picrico, ciò che in caso affermativo avrebbe formato un nuovo mezzo di diagnosi sulla costituzione delle catene laterali non sature da aggiungersi a quelli di Angeli dell'acido nitroso ed a quello di Balbiano dell'acetato mercurico.

Abbiamo eseguite le nostre ricerche sui seguenti corpi:

$(CH_3O)_2 . C_6H_3 . CH_2 . CH = CH_2$ Metileugenolo	e	$(CH_3O)_2 . C_6H_3 . CH = CH . CH_3$ Isometileugenolo
$CH_2O_2 : C_6H_3 . CH_2 . CH = CH_2$ Safrolo	e	$CH_2O_2 : C_6H_3 . CH = CH . CH_3$ Isosafrolo
$\left.\begin{matrix}(CH_3O)_2\\CH_2O_2\end{matrix}\right\} C_6H . CH_2 . CH = CH_2$ Apiolo ordinario	e	$\left.\begin{matrix}(CH_3O)_2\\CH_2O_2\end{matrix}\right\} C_6H . CH = CH . CH_3$ Isoapiolo
Apiolo d'aneto	e	Isoapiolo d'aneto
— —		$(CH_3O)_3 . C_6H_2 . CH = CH . CH_3$ Asarone

[1] Bruni e Berti, Gazz. chim. ital., XXX, *b*, 317 (1900); Bruni e Sala, Rend. Soc. chim. Roma, 22 maggio 1904.

[2] Gazz. chim. ital. XXIV, *a*, 382 (1894).

Tutti i composti adoperati, salvo l'asarone che proveniva dalla fabbrica di Merck, si trovavano nella collezione del laboratorio ed erano stati preparati da Ciamician e Silber nel corso delle loro ricerche.

Il risultato da noi ottenuto è il seguente: i composti allilici non formano picrati, invece tutti i composti propenilici sperimentati si uniscono con grande facilità all'acido picrico ciò che si riconosce anche assai prontamente dal colore rosso o rosso-bruno intenso che si ottiene mescolando le loro soluzioni con quella d'acido picrico. I derivati contenenti il gruppo biossimetilenico (isosafrolo ed isoapioli) dànno picrati ben cristallizzati, relativamente assai stabili e che potrebbero servire opportunamente ad isolare e caratterizzare questi corpi. I derivati invece che non hanno che gruppi ossimetilici (isometileugenolo ed asarone), danno picrati che cristallizzano meno facilmente e sono assai instabili. Il comportamento coll'acido picrico costituisce quindi un modo assai semplice e comodo di distinguere se un composto aromatico contenga una catena laterale allilica o propenilica. Possiamo infatti aggiungere che per cortese privata comunicazione del nostro amico il dott. E. Rimini ci risulta che egli nel corso delle sue ricerche sulla miristicina ed isomiristicina che appartengono pure ai due gruppi di sostanze da noi studiate, ha potuto ottenere dalla isomiristicina un picrato ben caratterizzato.

Evidentemente il doppio legame propenilico ha una tendenza assai maggiore di quello allilico a sciogliersi per formare composti di addizione, ciò che sta in accordo coi fatti già conosciuti.

Diamo ora una breve descrizione dei picrati ottenuti:

Picrato di isometileugenolo. — Si ottiene mescolando le soluzioni eteree o benzoliche dei componenti e lasciando evaporare a freddo, oppure raffreddando con miscuglio frigorifero le soluzioni alcooliche concentrate e spremendo rapidamente alla pompa. Si presenta in aghi rosso-bruni che si decompongono rapidamente e fondono a 40-45°; spremuti fra carta, seccati in un essicatore in cui si trova un tubetto contenente isometileugenolo e sottoposti all'analisi diedero il seguente risultato:

Gr. 0,2009 di sostanza diedero ccm. 19,3 di azoto misurati a 25° e 764 mm. di pressione

In 100 parti	trovato	calcolato per $C_{17}H_{17}O_9N_3$
N:	10,8	10,8

Picrato di asarone. — Si ottiene come il precedente ed è alquanto più stabile. Si presenta in aghetti di color bruno quasi nero, fondenti a 81°-82° che analizzati diedero il seguente risultato:

Gr. 0,1328 di sostanza diedero ccm. 11,8 di azoto, misurati a 28° e 762 mm. di pressione

In 100 parti	trovato	calcolato per $C_{18}H_{19}O_{10}N_3$
N:	9.8	9.6

Picrato di isosafrolo. — Si ottiene mescolando le soluzioni alcooliche dei componenti; cristallizza in begli aghi splendenti di color rosso vivo che fondono a 73° e sono abbastanza stabili. Fu analizzato col risultato seguente:

gr. 0,2206 di sostanza diedero ccm. 20,9 di azoto, misurati a 26° e 756 mm. di pressione.

In 100 parti	trovato	calcolato per $C_{16}H_{13}O_9N_3$
N:	10,5	10,7

Picrato di isoapiolo. — Si prepara come il precedente; si presenta in aghetti minuti di colore rosso-bruno assai cupo e fondenti a 89°-90°. Analizzato diede il risultato seguente:

gr. 0,2476 di sostanza diedero ccm. 20,4 di azoto, misurati a 18°,3 e a 759,5 mm. di pressione.

In 100 parti	trovato	calcolato per $C_{18}H_{17}O_{11}N_3$
N:	9,5	9,3

Picrato di isoapiolo d'aneto. — Si prepara come i due precedenti; cristallizza in magnifici prismetti aghiformi di un colore rosso intenso assai simile a quello dell'anidride cromica; è più stabile di tutti gli altri composti analoghi e fonde a 81°. Fu analizzato col seguente risultato:

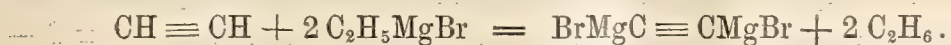
gr. 0,2102 di sostanza diedero ccm. 17,6 di azoto, misurati a 17°,6 e 762 mm. di pressione.

In 100 parti	trovato	calcolato per $C_{18}H_{16}O_{11}N_3$
N:	9,5	9,3

Degli ultimi due picrati fu eseguita la determinazione del peso molecolare in soluzione di acetofenone; come era da prevedersi essi sono quasi completamente scissi nei loro componenti.

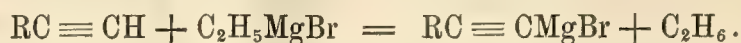
Chimica. — *Azione dell'acetilene sul bromuro di magnesiofenile* [1]. Nota di Bernardo Oddo, presentata dal Socio E. Paternò.

Nel 1902 Jotsitch [2] facendo passare una corrente d'acetilene puro e secco in una soluzione eterea di bromuro di magnesioetile ottenne svolgimento d'etano e formazione di acetiluro doppio di magnesiobromuro:

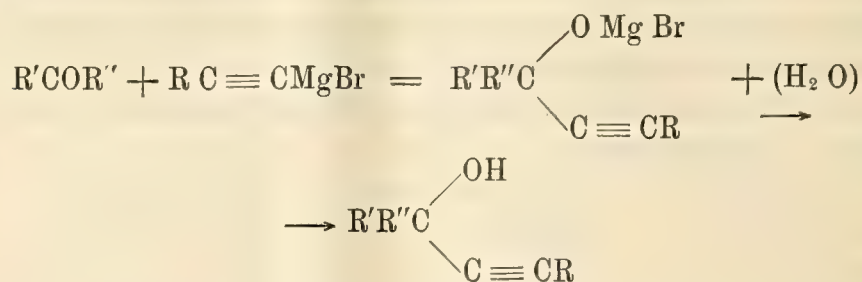
$$CH \equiv CH + 2\,C_2H_5MgBr = BrMgC \equiv CMgBr + 2\,C_2H_6 .$$

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari. Estratto dalla tesi di laurea in chimica generale.

[2] Bull. Soc. chim. de Paris, *28*, 922; *29*, 208, 209 e 210.

Impiegando gli omologhi superiori dell'acetilene, ottenne i monoacetiluri corrispondenti:

$$RC \equiv CH + C_2H_5MgBr = RC \equiv CMgBr + C_2H_6 .$$

Questi composti magnesioacetilenici, del tutto analoghi per costituzione a quelli organomagnesiaci descritti da Grignard (1), ne hanno pure il comportamento chimico; e così l'acqua li decompone rimettendo in libertà l'idrocarburo acetilenico impiegato; con gli acetoni si ottengono gli alcooli acetilenici terziarî:

$$R'COR'' + RC \equiv CMgBr = R'R''C\begin{matrix} \diagup O\,Mg\,Br \\ \diagdown C \equiv CR \end{matrix} + (H_2O) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R'R''C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown C \equiv CR \end{matrix}$$

lo stesso con gli ester; con le aldeidi si hanno gli alcooli secondarî acetilenici, ecc.

Essendo però essi bisostituiti, o con due radicali — MgBr nell'acetilene, o da uno di essi ed un alchile negli omologhi superiori, tutti i composti acetilenici che per essi si son potuti preparare contengono sempre il gruppo funzionale $— C \equiv C —$ in mezzo alla molecola, fra due atomi di carbonio, e mai all'estremo di essa.

Anch'io nel corso di quest'anno ho intrapreso a studiare l'azione dell'acetilene sui composti organomagnesiaci, ignorando i lavori di Jotsitch, che si trovano, pare soltanto per riassunto, nel Journ. phys. Chem. R. (2); di essi manca però ogni minimo accenno nel Chemisches Central-Blatt, che ho seguito come guida nella ricerca letteraria, mentre poi ne ho riscontrato i riassunti nel Bulletin (3).

Questa ricerca mi ha condotto ad un risultato alquanto diverso, e forse più interessante: io ho impiegato la soluzione eterea di bromuro di magnesiofenile; facendovi passare una corrente di acetilene puro e secco, ho ottenuto un composto acetilenico nel quale un solo atomo d'idrogeno dell'acetilene è sostituito dal radicale — MgBr, come mi ha mostrato l'analisi del composto piridico che ne ho preparato.

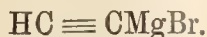
Questo composto organomagnesiaco quindi ci permetterà di preparare, con facili processi sintetici, derivati dell'acetilene col gruppo funzionale $— C \equiv C —$

(1) Ann. de Phis. et de Chim., *24*, 1902.

(2) T. *34*, 100-102; 239-241; 241-242; 242-244.

(3) Loc. cit.

terminale nella molecola, siano essi idrocarburi, che prodotti di funzione diversa.

Preparazione del monobromuromonoacetiluro di magnesio
$HC \equiv CMgBr$.

In un pallone di circa 300 cc. chiuso con turacciolo a due fori, per uno dei quali passava la canna di un refrigerante ascendente e per l'altro un tubo di sviluppo ad estremità larga, ho versato gr. 15,7 di bromobenzolo (una molecola in dgr.), circa otto volumi d'etere assoluto e gr. 2,4 di polvere di magnesio (un atomo in dgr.) e qualche cristallino di iodio per facilitare la reazione: dopo pochi secondi il miscuglio entra in ebollizione, si decolora ed è necessario mitigare la reazione tuffando in una vaschetta piena d'acqua fresca il pallone; quando diventa lenta si toglie il pallone dal bagno ed infine si riscalda per un po' di tempo a ricadere.

Dopo un'ora circa tutto il magnesio, eccettuata talvolta una piccola frazione trascurabile, si è disciolto; allora si sospende di riscaldare e si fa passare per mezzo del tubo, che deve pescare nella soluzione eterea del bromuro di magnesiofenile, una corrente d'acetilene puro e secco. L'acetilene in parte viene assorbito, in parte sfugge per la canna del refrigerante — ed è bene condurlo con un tubo dentro la canna di tiraggio della cappa — mentre il liquido va diventando sempre più bruno. Si lascia così per circa due ore a freddo, indi si riscalda a bagno-maria facendo passare sempre acetilene finchè non viene affatto assorbito.

Scacciato quindi il solvente rimane un liquido oleoso, che all'aria umida si altera, trattato con acqua dà sviluppo tumultuoso di acetilene, si può conservare però inalterato per varî giorni in vaso chiuso.

Composto piridico del monobromuro monoacetiluro di magnesio. — Il monobromuro monoacetiluro di magnesio in soluzione eterea si combina facilmente con la piridina, ed il composto che ne risulta me ne ha svelato la costituzione. L'ho preparato seguendo le norme descritte nella Nota precedente: quando i due reattivi vengono a contatto precipita come sostanza gialla, che si raccoglie al fondo del pallone. Ho raccolto il precipitato mentre era ancora caldo, l'ho lavato al solito rapidamente sul filtro con etere anidro e l'ho lasciato disseccare a pressione rarefatta su acido solforico e paraffina.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Sostanza impiegata = gr. 0,2238: $MgSO_4$ = gr. 0,0927.
" " = " 0,3222: Azoto letto = cc. 16,00 a 17° e 766,7 mm.

Trovato %	Calcolato per $HC \equiv CMgBr . C_5H_5N . O(C_2H_5)_2$
Mg 8.31	8,62
N 5,80	4,97

Azione dell'aldeide benzoica sul HC ≡ CMgBr.

Non permettendomi la chiusura dell'anno scolastico uno studio esteso sul comportamento del HC ≡ CMgBr rispetto ai corpi di funzione diversa, riservandomi di farlo nell'anno venturo, accennerò qui i risultati ottenuti finora con l'aldeide benzoica.

La reazione fra i due corpi in soluzione eterea avviene molto vivamente, tanto che è necessario raffreddare con miscuglio di ghiaccio e sale: ogni goccia produce cadendo un sibilo come di ferro rovente immerso nell'acqua, originando fiocchi giallastri che si depositano al fondo del pallone sotto forma di magma cristallina.

Allorchè tutto il miscuglio è stato introdotto nel pallone, si abbandona per circa ventiquattro ore alla temperatura di laboratorio, agitando frequentemente. Allora si tratta il prodotto del pallone con ghiaccio pesto, si discioglie la magnesia formatasi aggiungendo a piccole porzioni dell'acido acetico in soluzione diluita. Si decanta lo strato etereo di colorito giallo d'oro, si lava con del bicarbonato sodico, si agita in seguito con bisolfito alcalino e si termina con un nuovo lavaggio al bicarbonato.

Il liquido etereo così trattato, dopo asciugato con cloruro di calcio fuso, viene distillato a pressione ordinaria: passato tutto l'etere il termometro sale quasi ininterrottamente fino a 220°, e passa solo poca acqua ed aldeide. A questa temperatura la sostanza prende un colorito bruno e dà dei fumi.

Allora si sospende di riscaldare e si lascia alla temperatura ambiente: poco prima che passi un'ora tutto si rapprende in una sostanza cristallina.

Si lava questa ripetutamente con etere che asporta la parte nera che inquinava la sostanza, resta così un prodotto giallognolo, poco solubile in alcool ed etere, solubile in ligroina, benzina ed acetone.

Cristallizzata due-tre volte da benzina dà cristalli madreperlacei bianchi, p. di fusione 213-214°.

L'olio separato con etere, dopo scacciato il solvente, fu distillato frazionatamente alla pressione di cm. 1 di Hg. Dopo tre distillazioni ho ricavato due frazioni; la prima p. e. 155°-160°, liquido appena colorato in giallo, scorrevole; la seconda p. e. 196°-200°, liquido un po' denso, colorato ancora di più in giallo. L'una e l'altra avevano l'odore caratteristico dell'etere benzilico. Il residuo nel pallone della prima distillazione, alquanto abbondante, col raffreddamento si rapprese in massa solida cristallina e fornì nuova quantità di sostanza p. f. 213°-214°. I residui delle altre distillazioni, molto scarsi, col lungo riposo tendevano anch'essi a cristallizzare.

Ecco i risultati dello studio che ho fatto finora di questi prodotti:

1. *Sostanza p. f.* 213-214°.

Sostanza impiegata gr. 0,2120: CO_2 gr. 0,7270, H_2O gr. 0,1265

	Trovato %
C	93,52
H	6,62

Essendo pochissimo solubile a freddo sia in acido acetico che in benzina, ne ho determinato il peso molecolare col metodo ebullioscopico in soluzione nella benzina.

Concentrazione	Innalz. term.	Peso molecolare
0,3415	0,030	303,9
0,6188	0,056	295,8
3,0314	0,265	305,2
3,6776	0,322	304,5

	Calcolato per		
	$C_{18}H_{12}$	$C_{18}H_{14}$	$C_{18}H_{16}$
C	94,7	93,9	93,1
H	5,3	6,1	6,9
Pm	228	230	232

È inodora, brucia con fiamma fuligginosa, riscaldata accuratamente in tubo da saggio fonde e sublima inalterata in scagliette splendenti o lunghi aghi; se però porzione del tubo si soprariscalda si sente un odore che rammenta un po' quello dell'acido benzoico. È pochissimo solubile in alcool ordinario o assoluto, sia a freddo che all'ebollizione, ma col raffreddamento della soluzione bollente cristallizza. Similmente è pochissimo solubile sia a freddo che all'ebollizione in etere e ligroina. I migliori solventi sono la benzina, il solfuro di carbonio e il cloroformio, che ne disciolgono una discreta quantità anche a freddo.

La soluzione in alcool assoluto trattata con nitrato d'argento ammoniacale non dà un precipitato. Lo stesso si comporta con acetato di piombo.

La soluzione cloroformica agitata con acqua di bromo si colora prima sciogliendo questo e si decolora poscia un po' lentamente.

In sospensione nell'acqua decolora molto lentamente, anche a caldo, il permanganato potassico.

Nell' acido solforico ordinario non si discioglie anche all'ebollizione: fonde in questo caso e col raffreddamento cristallizza.

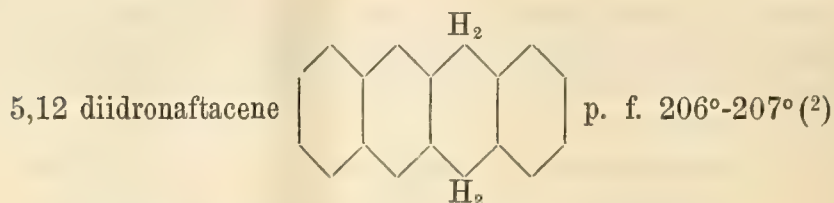
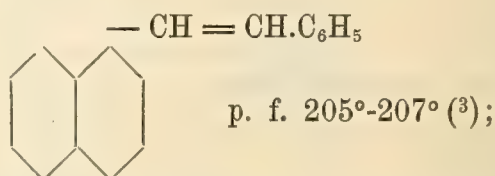
Nell'acido nitrico si discioglie all'ebollizione e col raffreddamento cristallizza in aghi dai quali la soluzione di carbonato sodico nulla asporta; disseccati e riscaldati fino a 270° ancora non fondono.

Tutto questo comportamento mostra che la funzione acetilenica è sparita in questa sostanza.

Ora si conoscono parecchi idrocarburi aventi la formula $C_{18}H_{14}$ corrispondenti più alla composizione centesimale ed al peso molecolare trovato; quelli il cui punto di fusione più si avvicina sono:

1,4 difenilbenzolo $C_6H_5 - C_6H_4 - C_6H_5$ p. f. 205°-206° (1)

5,12 diidronaftacene (formula di struttura con due gruppi H_2) p. f. 206°-207° (2)

fenil-α-naftiletene. (naftalina) $- CH = CH.C_6H_5$ p. f. 205°-207° (3);

oltre che però nel punto di fusione ne differiscono per il comportamento rispetto ai solventi.

Continuerò lo studio di questa sostanza, la quale evidentemente si è formata per condensazione dimera del radicale:

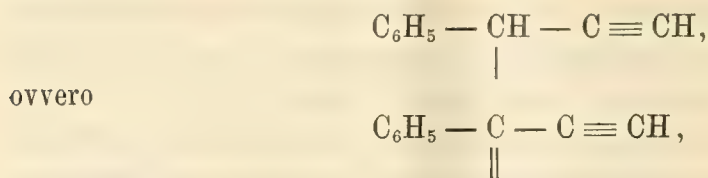
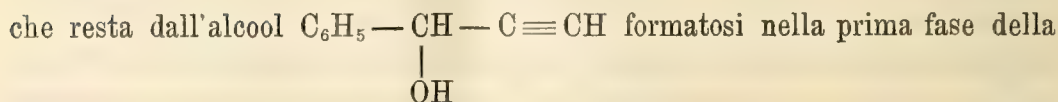
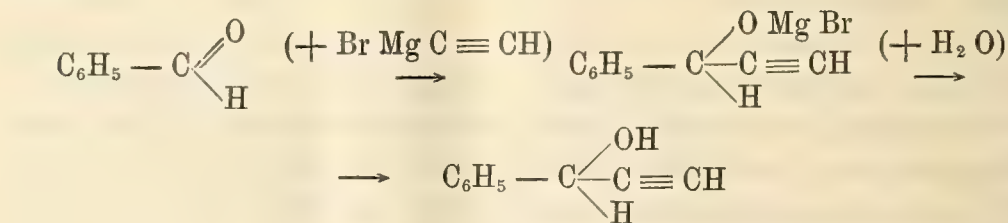
$$C_6H_5 - \underset{|}{CH} - C \equiv CH,$$

ovvero

$$C_6H_5 - \underset{\|}{C} - C \equiv CH,$$

che resta dall'alcool $C_6H_5 - \underset{OH}{\underset{|}{CH}} - C \equiv CH$ formatosi nella prima fase della reazione:

$$C_6H_5 - C\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix} \xrightarrow{(+ Br\,Mg\,C \equiv CH)} C_6H_5 - C\begin{smallmatrix} / O\,Mg\,Br \\ - C \equiv CH \\ \diagdown H \end{smallmatrix} \xrightarrow{(+ H_2O)}$$

$$\longrightarrow C_6H_5 - C\begin{smallmatrix} / OH \\ - C \equiv CH \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$$

fase che viene dimostrata dallo studio dei due liquidi raccolti.

(1) Berichte *9*, 11; *11*, 1338; *26*, 1998; *27*, 3385; *29*, 116.
(2) Id. *31*, 1276.
(3) Id. *32*, 1297.

Ho osservato intanto che se l'aldeide benzoica si fa agire sul composto piridico del monobromuro monoacetiluro di magnesio, si formano esclusivamente i prodotti liquidi e nessuna traccia d'idrocarburo ho isolato finora.

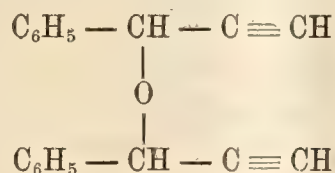
2. *Liquido p. e.* 155-160° *a un cm. di* Hg *pressione.*

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Sostanza impiegata gr. 0,1923; CO_2 gr. 0,6179; H_2O gr. 0,1099.

Trovato °/₀	Calcolato per $C_{18}H_{14}O$
C 87,63	87,75
H 6,35	5,74

La formola grezza $C_{18}H_{14}O$ corrisponde a quella dell'etere del fenilacetilenecarbinolo, alcool che teoricamente doveva formarsi, cioè:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - CH - C \equiv CH \\ | \\ O \\ | \\ C_6H_5 - CH - C \equiv CH \end{array}$$

Bollito in soluzione nell'alcool assoluto con nitrato d'argento ammoniacale dà un precipitato bianco un po' oscuro. La piccola quantità che ne ho avuto finora a disposizione non mi ha permesso di farne altro studio.

Liquido p. e. 196-200° *a* 1 *cm. di* Hg *di pressione.*

La composizione centesimale è molto vicina a quella del liquido precedente.

Sostanza gr. 0,2650: CO_2 0,8443; H_2O 0,1380.

Trovato %
C 86.99
H 5,77

Bollito in soluzione in alcool assoluto con nitrato d'argento ammoniacale dà un discreto precipitato bianco. Ne continuerò le ricerche.

Fisiologia. — *Sull'importanza del sodio nelle funzioni del midollo spinale.* Nota del dott. Silvestro Baglioni, presentata dal Socio L. Luciani.

Le ricerche sperimentali, che io mi proposi di fare sul midollo spinale isolato e che formano l'oggetto di questa comunicazione, non sono dirette a dimostrare la *permeabilità* delle cellule nervose per le diverse sostanze chimiche: questo è un fatto, che si deve considerare dimostrato da molto tempo nella fisiologia del sistema nervoso. Infatti tutte le sostanze chimiche velenose che agiscono prontamente sulla sostanza nervosa (narcotici, eccitanti, ecc.) modificandone profondamente le estrinsecazioni vitali, devono attraversare i confini delle cellule nervose. Nè d'altra parte è mio intento discutere la *natura* di questa *permeabilità.*

Le mie ricerche prescindono completamente dall'azione di sostanze velenose e dimostrano, che perchè una soluzione isotonica di sostanze *indifferenti* — ossia *senza* alcuna azione dannosa sulle cellule nervose — possa in realtà non modificare — e quindi non danneggiare — la funzionalità di esse cellule è necessario, che oltre a tutte queste condizioni, contenga una certa quantità di *date sostanze chimiche*, che rappresentano con questo (come l'ossigeno ad alta pressione) una condizione generale indispensabile della vita dei centri: precisamente vedremo come una tale sostanza chimica è rappresentata dai *sali di sodio* e sopratutto dal *cloruro di sodio.*

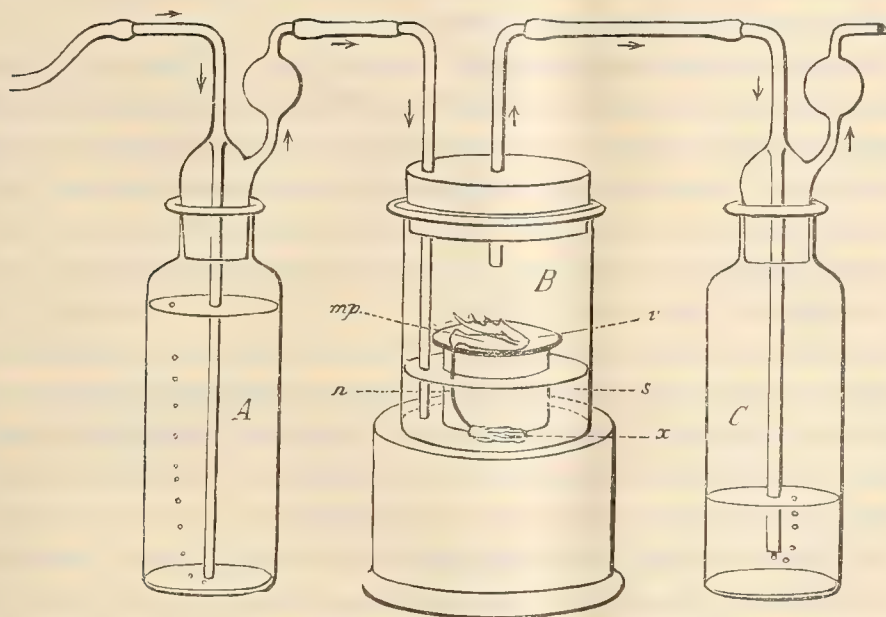
Naturalmente perchè questo avvenga, la permeabilità delle cellule nervose pel sodio è semplicemente presupposta e quindi indirettamente provata.

Da ciò, come vedremo, emerge la grande importanza generale per la vita del sistema nervoso dei composti inorganici, a cui si è abituati di dare importanza secondaria nel ricambio vitale.

Tutto il materiale di queste ricerche fu fornito dal midollo spinale di rana temporaria isolato, come si è descritto nella precedente comunicazione. Stante la necessità assoluta dell'ossigeno per la vita dei centri, tutte le esperienze in parola furono eseguite facendo circolare attraverso il sistema (soluzione e recipiente contenente il midollo) una corrente continua di ossigeno.

Per le ragioni esposte nella precedente Nota le soluzioni adoperate furono sempre fatte bollire precedentemente, come anche fu sempre prima di ogni esperienza fatto bollire scrupolosamente il vaso contenente il preparato.

Trattandosi però questa volta di conoscere l'importanza di date soluzioni isotoniche sulla vita del midollo spinale, si doveva perciò impedire,

che esse soluzioni agissero contemporaneamente e nelle terminazioni sensitive cutanee e sui muscoli del preparato, sui quali per le ricerche recenti di Overton ([1]), le soluzioni da me adoperate spiegano un'azione nociva. D'altra parte non si potevano questi organi terminali tener lontani dall'atmosfera di ossigeno, subentrando per mancanza di esso la morte — sebbene dopo molte ore — delle terminazioni sensitive cutanee.

Dopo aver escogitati e provati parecchi mezzi, che corrispondessero allo scopo, si trovò il metodo rappresentato dalla figura, che diede sempre eccellenti risultati e che fu in seguito sempre utilizzato. Il recipiente *B* è quello destinato a contenere soluzione e preparato: nel suo fondo internamente e dentro la soluzione è posta una piccola capsula di cristallo, sul cui piano superiore che viene a star fuori del liquido, è adagiato un vetrino da orologio, è su questo vetrino — quindi fuori della soluzione, ma dentro il grande recipiente — che si adagia la gamba e il piede del preparato: mentre il midollo spinale con parte del nervo ischiatico giace sul fondo del recipiente dentro la soluzione adoperata. Il recipiente è chiuso a tenuta d'aria da un grande disco di gomma, attraversato da due tubi, di cui l'uno, che pesca nel liquido, conduce l'ossigeno carico di vapore acqueo e l'altro ne permette l'uscita, conducendolo ad una seconda bottiglia di lavaggio. È chiaro che tanto il midollo, come gli organi terminali vengono a stare in un'atmosfera di ossigeno. Per provare i riflessi è necessario aprire il recipiente.

([1]) E. Overton, *Beiträge zur allgemeinen Muskel-und Nervenphysiologie*. II Mitteilung. Ueber die Unentbehrlichkeit ecc. Pflüger's Arch. Bd. 92, pag. 346, 1902.

Per determinare praticamente [1] la concentrazione molecolare della soluzione di una data sostanza chimica, che deve essere *isotonica* ad un'altra soluzione conosciuta, nel caso nostro al siero di rana, o alla soluzione al 6-9 % di NaCl, in cui il midollo vive egregiamente, si può usare il metodo semplice e facile di calcolo mercè i *coefficienti isotonici* del De Vries, che dà dei valori abbastanza approssimativi, oppure del metodo più difficile e lungo della determinazione dell'abbassamento del punto di congelazione (Raoul) che dà dei valori molto esatti.

Trattandosi nel caso presente di ricerche, su cui non doveva cadere il minimo dubbio riguardo alla completa indifferenza delle soluzioni usate in rapporto alla loro isotonia, non mi contentai del primo metodo, ma stabilii sempre con un apparecchio di Beckmann il punto di congelazione (Δ) delle soluzioni usate.

La temperatura in cui furono eseguite le seguenti esperienze fu quella + 16 a più + 20° . C.

Esperienze e loro risultati. — Prima di passare ad accennare alle esperienze, che entrano propriamente a far parte di questo capitolo, mi sia permesso accennare i risultati di alcune esperienze preliminari. Esse sono state dirette a stabilire dapprima il comportamento del midollo spinale isolato posto in soluzioni *ipotoniche* ed *ipertoniche*.

A questo riguardo si ha innanzi tutto, che il midollo resiste per un tempo abbastanza lungo alle soluzioni ipotoniche.

Ponendolo nella stessa acqua distillata si ebbe non prima di tre quarti d'ora un notevole abbassamento dell'eccitabilità riflessa.

In un'altra serie di esperienze mi valsi di una soluzione ipotonica di NaCl e cioè al 0,3 % circa ($\Delta = -0{,}230$). In essa sopravvisse il midollo spinale isolato dalle 5 a più di 8 ore: dopo il quale tempo si ebbe la scomparsa dei riflessi e contemporaneamente si notò, che anche il nervo ischiatico nella parte che era rimasta immersa nella soluzione era diventato ineccitabile a corrente indotte tetanizzanti abbastanza forti (200 mm. e meno di distanza dei due rocchetti di un induttorio a slitta, messo in movimento da un elemento asciutto). Posto tale midollo in una soluzione isotonica al 0,9 % di NaCl, si ebbe dopo un'ora e mezza circa la completa ricomparsa dei movimenti riflessi, come anche dell'eccitabilità diretta del nervo ischiatico.

Alle soluzioni ipertoniche sembra che il midollo opponga minore resistenza. Postolo infatti in 40 cc. di una soluzione all'1 % di NaCl dopo 4 ore circa si ebbe la completa scomparsa di ogni attività riflessa: anche l'eccitabilità diretta del nervo nel punto in cui era stato in contatto colla soluzione ipertonica era scomparsa. Bastò però aggiungere 20 cc. di acqua di-

[1] Vedi Hamburger, *Osmotischer druch* etc. Wiesabden 1902.

stillata alla soluzione, perchè dopo un'ora si riavesse completa la rivivificazione del midollo spinale e del nervo.

Con un'altra serie di esperienze volli stabilire l'importanza spiegata sul midollo spinale isolato dalla cosidetta soluzione di Ringer, che come è noto (vedi Nota precedente) oltre al cloruro di sodio contiene una piccolissima quantità di cloruro di potassio, di bicarbonato di sodio e di sali di calcio. Infatti per l'esperienze del Ringer [1], confermate poi da una larga schiera di osservatori (Loche, Carslaw, Poliakoff) [2], la soluzione isotonica di semplice NaCl spiega dopo più o meno lungo tempo un'azione dannosa sulla vitalità funzionale (contrattilità) dei muscoli isolati di rana: questa azione dannosa non comparisce se alla soluzione di cloruro di sodio si aggiungono le altre sostanze citate e più specialmente i sali di calcio.

Al principio delle mie ricerche nella fisiologia del midollo spinale isolato tenni presente questo fatto, quando volli studiare l'importanza dell'ossigeno ponendo i centri nervosi in un ambiente liquido, e mi servii allora esclusivamente della soluzione di Ringer. Tanto più che in quelle esperienze (vedi loc. cit.), giacevano i muscoli col midollo nella stessa soluzione.

Avendo però nelle presenti ricerche la possibilità di tenere la gamba del preparato fuori della soluzione, in cui viene a giacere solo il midollo, volli provare sperimentalmente se la soluzione semplice di NaCl spiegasse anche la sua azione nociva sul midollo spinale isolato. Con mio grande stupore trovai, come si ebbe occasione di accennare nella precedente comunicazione che i centri vivono ugualmente bene e a lungo in una soluzione di NaCl (0,6 — 0,9 %), come nella soluzione di Ringer. Mi parve solo di osservare dopo un prolungato soggiorno delle cellule nervose nelle soluzioni semplici di NaCl un'esagerata eccitabilità riflessa: se questa elevazione di eccitabilità è determinata dalla mancanza degli altri composti presenti nella soluzione di Ringer sarà risolto da un'altra serie futura di ricerche.

In ogni modo si può concludere con certezza, che la soluzione di Ringer non spiega alcun vantaggio notevole in confronto alla semplice soluzione di NaCl, per ciò che riguarda la vitalità dei centri nervosi del midollo isolato: anzi ha l'inconveniente, che non si può far bollire senza indurre alterazioni nei suoi componenti chimici: ragione per cui dopo queste ricerche preliminari, quando la gamba non veniva a giacere insieme col midollo nella stessa soluzione, si usò sempre unicamente la soluzione semplice di cloruro di sodio dal sei al nove per mille, poichè i centri vivono ugualmente bene sia nella soluzione al sei, come al nove per mille.

(1) Ringer, Journal of Physiology, 1886-1887, ecc.

(2) Sarah Poliakoff, *Die Erregbarkeit von Nerv und Muskel perfundierter Frösche.* Zeitschr. f. Biologie. Bd. 42, 1904, pag. 23.

Da ciò si può concludere, che i sali di calcio non hanno forse quella grande importanza per la vita dei centri nervosi, come l'hanno per la vita e la funzionalità delle cellule muscolari.

Premesse queste ricerche preliminari necessarie per giudicare giustamente i risultati delle esperienze seguenti, passiamo ad accennare i risultati di esse.

Se si pone un midollo spinale isolato in una soluzione bollita di *glicosio* al 4 % servendosi dell'apparecchio rappresentato dalla fig. 1 e più sopra descritto, si ha che dopo un tempo abbastanza breve (ordinariamente da quattro a cinque ore) scompare completamente ogni attività riflessa del preparato. Se ora si stimola direttamente il nervo ischiadico con una corrente indotta tetanizzante, si nota, che anch'esso è diventato ineccitabile in tutto il suo tratto, che ha giaciuto nella soluzione dello zucchero d'uva.

Se alla soluzione di glicosio si sostituisce quella al 0,8 % NaCl, si ha che dopo un periodo di mezz'ora circa sino ad un'ora ritorna prima l'eccitabilità diretta del nervo, poi quella riflessa del midollo spinale.

Il primo sospetto, che sorge è che la soluzione usata di glicosio sia per le sue condizioni fisico-chimiche dannosa alla vita del midollo spinale isolato. Si potrebbe pensare innanzi tutto, che la soluzione usata al 4 %, che secondo i coefficienti isotonici di De Vries corrisponderebbe per la sua pressione osmotica a una soluzione del 7-8 ‰ di NaCl, non sia veramente isosmotica per le cellule nervose.

Per escludere questo dubbio si ricorse, come si è accennato, alla determinazione dell'abbassamento del punto di congelazione e si trovò per una soluzione del 4,5 % di glicosio $\Delta = -0,49$, che corrisponde veramente all'abbassamento del punto di congelazione di una soluzione di NaCl da 0,7 a 0,8 % (per una soluzione 0,7 % NaCl fu trovato $\Delta = -0,47$ e per una 0,9 % NaCl $\Delta = -0,56$: il siero di rana ha secondo le ricerche del Bottazzi e Ducceschi $\Delta = -0,563$).

L'altra possibilità a cui si può pensare è che il glicosio sia in una tale percentuale veramente *velenoso* ai centri spinali e ai nervi periferici.

Per decidere su questa possibilità si posero i midolli spinali nelle seguenti diverse soluzioni:

1° 1 % glicosio + 0,5 % NaCl: reagiva il preparato benissimo dopo 36 ore di soggiorno in questa soluzione.

2° 2 % glicosio + 0,35 % NaCl: reagiva il preparato benissimo dopo 36 ore di soggiorno.

3° 3 glicosio + 0,2 circa % NaCl: reagiva il preparato benissimo dopo 30 ore di soggiorno: questa volta si interruppe l'esperienza dopo un tale periodo.

4° 4 % glicosio senza traccia di NaCl: dopo 4 ore di soggiorno scomparsa completa dell'attività riflessa come anche dell'eccitabilità diretta del

nervo: ambedue tornarono dopo aver posto il preparato in una soluzione 0,7 % NaCl.

Da queste esperienze si potrebbe concludere, che il glicosio non è *velenoso* in sé e per sè ai centri spinali e al nervo, ma che la scomparsa dell'eccitabilità degli uni e dell'altro sia conseguenza della mancanza di NaCl nelle soluzioni usate.

Però si può obbiettare giustamente, che i risultati delle esperienze accennate, sebbene parlino a favore dell'ipotesi emessa, non ne sono la prova stringente. Infatti potrebbe darsi, che mentre la soluzione del 3 % di glicosio non è velenosa ai centri, lo sia invece quella del 4 %.

Per abbattere questa obiezione furono fatte le seguenti esperienze, che io considero come le più convincenti ed importanti.

Partendo dal fatto, che il midollo spinale isolato può vivere ugualmente bene e a lungo in una soluzione di NaCl al 0,6 % come in una al 0,9 %, apprestai una soluzione di glicosio al 3,24 %, che corrisponde precisamente in riguardo alla pressione osmotica a una soluzione di NaCl 0,6 — 0,7 %: ad essa aggiunsi nella seconda esperienza 0,2 % NaCl, così che si ebbe una soluzione corrispondente a 0,9 % NaCl. Nella prima soluzione scomparve l'eccitabilità riflessa come di consueto dopo quattro ore di soggiorno, nella seconda soluzione, che conteneva dunque la stessa percentuale di glicosio più 0,2 % NaCl, sopravvisse invece per più di trenta ore.

Queste esperienze dimostrarono all'evidenza, che l'unica causa della scomparsa dell'eccitabilità riflessa dei centri prima e poi di quella diretta del nervo è la *mancanza del cloruro di sodio nelle soluzioni di glicosio.*

Da questo dato sperimentale si poteva prevedere, che, se invece di usare soluzioni isosmotiche di zucchero d'uva, se ne usassero di altre sostanze ugualmente indifferenti, si avrebbero avuti gli stessi risultati di scomparsa dell'eccitabilità riflessa dei centri e diretta del nervo, qualora non contenessero NaCl.

Gli esperimenti confermarono pienamente questa previsione.

Si usarono la *mannite*, la *glicerina*, l'*asparagina*, e in parte anche il *saccarosio*. L'*urea* si dimostrò velenosa: mentre le altre sostanze citate si mostrarono completamente indifferenti.

Per stabilire la relativa concentrazione delle diverse sostanze, che fosse isosmotica per una soluzione di 0,6 — 0,9 % NaCl, si utilizzarono i coefficienti isotonici di De Vries, come anche il metodo crioscopico. Si trovò, che anche questa volta il metodo di De Vries dà dei valori abbastanza approssimativi, meno che per la *glicerina*, per cui dà valori troppo bassi.

Ecco le soluzioni usate: *Mannite* 3,28 % ($\Delta = -0,39$), e 4,5 % ($\Delta = -0,51$), *Glicerina* 2,10 % ($\Delta = -0,47$), *Asparagina* 2,35 % ($\Delta = -0,39$), *Saccarosio* 6 %.

Per stabilire la loro indifferenza di fronte al sistema nervoso si ese-

guirono le medesime esperienze che per il glicosio, giungendo ai medesimi risultati.

Senza ripetere inutilmente il già detto pel glicosio, diciamo, che tutto vale anche per queste sostanze: scomparsa di eccitabilità dopo 2-4 ore di soggiorno nella soluzione, rivivificazione se trasportato il midollo in una soluzione contenente NaCl.

Possiamo aggiungere ancora il risultato dell'esperienza: se dopo aver ottenuto l'ineccitabilità del preparato, tenendolo in una soluzione al 4 °/₀ di glicosio, si sostituiva questa soluzione, con un'altra ad es. di *mannite* al 4,5 °/₀, o di *glicerina* al 2,10 °/₀ o viceversa, non si otteneva per ciò mai nè la ricomparsa dell' eccitabilità riflessa, nè quella dell'eccitabilità diretta del nervo. Una riprova, che la causa unica dell' ineccitabilità è la mancanza di NaCl, ineccitabilità, che si può allontanare soltanto portando il preparato midollare in soluzioni contenenti NaCl.

Qual'è dunque l' importanza vitale del cloruro di sodio, la cui mancanza in soluzioni isosmotiche determina la perdita di eccitabilità del midollo isolato e del nervo periferico? È essa una funzione esclusiva e specifica del cloruro di sodio o può essere esso sostituito da altri composti analoghi?

Dapprima si potrebbe infatti pensare, che tutte le sostanze indifferenti usate appartengono alla stessa categoria delle sostanze non *dissociate elettroliticamente* e che a questa loro proprietà negativa si debba attribuire la loro azione dannosa.

A tal uopo si volle stabilire se altri *elettroliti*, e precisamente lo stesso sale di diversi metalli, (cloruro di potassio, cloruro di litio) fossero capaci come il cloruro di sodio di restituire l'eccitabilità ai preparati nervosi, che l'avevano perduta per aver soggiornato a lungo in soluzioni isosmotiche prive di NaCl.

Si portarono adunque dapprima tali preparati in una soluzione al 0,9 °/₀ KCl ($\Delta = -0,46$) isosmotica con una soluzione di NaCl al 0,7 °/₀: ma per quanto si attendesse a lungo non si ebbe mai il minimo accenno di ritorno dell'eccitabilità sia del nervo, che del midollo spinale.

Lo stesso fu ripetuto con una soluzione al 0,6 °/₀ LiCl ($\Delta = -0,55$) isosmotica con una soluzione di NaCl al 0,8 — 0,9 °/₀: qui si ebbe come strano risultato, che dapprima si notò un ritorno dell'eccitabilità diretta del nervo, la quale però in seguito tornò per sempre a scomparire: un ritorno dell'eccitabilità riflessa non fu potuto mai veramente constatare.

D'altro canto si volle vedere se altri *sali di sodio* fossero in grado di sostituire il cloruro di sodio, di ridonare cioè al sistema nervoso l'eccitabilità perduta per aver soggiornato in una soluzione di glicosio. Si usarono soluzioni di *bicarbonato di sodio* ($NaHCO^3$) all' 1 °/₀ ($\Delta = -0,455$) e di *nitrato di sodio* all' 1 °/₀ ($\Delta = -0,43$) isosmotiche con una soluzione di NaCl 0,7 °/₀.
Tanto nell'una che nell'altra il preparato nervoso riacquistò e mantenne

per lungo tempo sia l'eccitabilità diretta del nervo, che riflessa del midollo spinale.

Da ciò dunque si può concludere, che il cloruro di sodio deve la sua altissima importanza come condizione indispensabile della vitalità del sistema nervoso all'elemento (jone) sodio.

Si deve ammettere dunque, che *il sodio combinato con un resto acido (Anione) rappresenti un membro integrante della catena complessa dei processi chimici della molecola biogeno; e che non sia presente nei liquidi intercellulari solamente per regolare la pressione osmotica interna, come si potrebbe credere. Le teorie forniteci dalla fisica-chimica non sono in questo caso capaci di offrirci una spiegazione plausibile del fatto: per averla, si deve invece invocare la specificità chimica dell'elemento sodio, combinato a un resto acido.*

Riassunto dei dati sperimentali.

1°. *Ponendo il midollo spinale isolato e il nervo ischiatico di una rana, in soluzioni isosmotiche di sostanze chimiche indifferenti (glicosio, saccarosio, mannite, glicerina, asparagina) non contenenti traccia di sale di sodio, si ha scomparsa dell'eccitabilità riflessa dei centri, poi quella diretta del nervo periferico nel periodo di 2 a 4 ore circa. Questa eccitabilità non scomparisce se si pongono in una soluzione contenente la stessa quantità di sostanze indifferenti, più una piccola quantità di sale di sodio* (0,2 % NaCl).

2° a) *Il midollo spinale isolato e il nervo divenuti ineccitabili per aver giaciuto in una delle accennate soluzioni senza sali, possono tornare a riacquistare la loro piena eccitabilità dopo breve tempo (2 a 3 quarti d'ora), se alla soluzione usata se ne sostituisce un'altra contenente sale di sodio (cloruro di sodio, innanzi tutto, poi bicarbonato di sodio, nitrato di sodio).* — b) *Le soluzioni di sali di altri metalli vicini al sodio (cloruro di potassio, cloruro di litio) non hanno la capacità di far rivivere il sistema nervoso divenuto ineccitabile in una soluzione priva di sali di sodio.*

Patologia. — *Influenza dei disturbi della circolazione spinale sulla genesi della mielite acuta sperimentale da streptococco* [1]. Nota preliminare del prof. FRANCESCO GHILARDUCCI, presentata dal Socio F. TODARO [2].

In una Nota inserita nel *Policlinico* or fanno circa tre mesi [3], riferii brevemente i risultati di alcune esperienze istituite per studiare l'azione degli streptococchi sul midollo reso temporaneamente anemico con una compressione di pochi minuti dell'aorta addominale.

In alcuni animali avevo ottenuto paralisi parziali, in uno paraplegia completa col reperto anatomopatologico di una mielite acuta. Queste esperienze non furono dimostrative in modo assoluto, perchè poco numerose e prive dell'indagine batteriologica; continuai perciò nelle ricerche ospitato liberalmente nel gabinetto di anatomia umana della R. Università diretto dal prof. Francesco Todaro, al quale professo la più profonda riconoscenza. I risultati sono stati di una tale evidenza che ho creduto opportuno di renderli di pubblica ragione con questa seconda Nota preliminare. Difatti su trentatre esperienze ho ottenuto diciassette volte una paralisi completa, nove volte delle paralisi dissociate degli arti posteriori col reperto istologico della miellite acuta. In nove animali si sviluppò lo streptococco dalle culture del midollo. Riserbandomi di esporre minutamente in una prossima monografia tutte le esperienze fatte e di completare lo studio isto-patologico, riassumo per sommi capi i fatti più interessanti.

Anzitutto due parole sulla tecnica impiegata. In diciannove animali è stata praticata la compressione incruenta dell'aorta addominale sia con le mani (metodo del prof. Gaglio), sia per mezzo di un piccolo apparecchio che descriverò a tempo opportuno. In quattordici animali l'aorta messa a nudo col taglio estraperitoneale (operazione dello Stenson) fu compressa direttamente per mezzo di una pinza del Péan. La durata della compressione variò da un minimo di 5 minuti ad un massimo di 30.

Come materiale infettivo adoperai culture di streptococchi in agar provenienti da tre sorgenti diverse. Le culture madri mi furono favorite all'Istituto d'igiene dal prof. De Blasi al quale esprimo i miei più vivi ringraziamenti. La patina delle culture per mezzo di un'ansa di platino veniva ra-

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto anatomico della R. Università di Roma, diretto dal prof. F. Todaro.

[2] Trasmessa all'Accademia il 26 luglio 1904.

[3] Policlinico, sezione pratica, 23 aprile 1904, n. 17.

schiata leggermente, emulsionata con 1 a 3 cc. di siero fisiologico sterile e iniettata in una delle vene marginali dell'orecchio immediatamente dopo cessata la compressione dell'aorta. Iniettai in media la patina di quattro tubi per ogni animale.

Schematicamente l'esperienza decorre nel seguente modo: immediatamente dopo la compressione si ha paralisi completa del treno posteriore, la quale è dovuta all'anemia spinale provocata dalla compressione. Questa paralisi guarisce rapidamente; dopo parecchie ore insorgono fenomeni paralitici secondarî o tardivi, i quali sono l'espressione della flogosi spinale.

La paralisi tardiva si manifesta generalmente 12-24 ore dopo l'iniezione, talvolta tre o quattro giorni dopo. Comincia dalle parti distali degli arti posteriori, invade progressivamente il tronco e talora gli arti anteriori, raggiunge il suo massimo al terzo giorno. A questa fase della malattia l'animale giace di fianco col dorso fortemente curvo, gli arti posteriori distesi, imbrattati di materie fecali e di orina. L'animale fa vani tentativi per progredire puntando le zampe anteriori, ma non riesce che a un debole e stentato movimento di circunduzione lungo il proprio asse longitudinale. Infine anche questo movimento cessa e l'animale giace completamente immobile.

Altre volte il tronco non è paralizzato; l'animale cammina arcuando il dorso e trascinando le zampe posteriori, che strisciano sul terreno come masse inerti.

Altri animali hanno conservato la funzione nei muscoli dell'anca; camminano trascinando le zampe, ma flettendo le cosce sul bacino.

A questo gruppo che chiamerò delle paralisi totali (diciassette osservazioni) si contrappone quello forse anche più interessante delle paralisi parziali o dissociate (nove osservazioni).

In questi casi gli arti assumono le posizioni più strane, ora enormemente abdotti colle piante dei piedi volte in alto, talchè paiono lussati, ora invece rattratti sotto il ventre; ora la paralisi colpisce gli estensori del piede e l'animale cammina sul dorso delle dita, ora invece i flessori e l'animale poggia sul terreno pel calcagno.

Frequentemente le alterazioni non sono simmetriche: mentre per esempio un arto è semplicemente paretico e stampa sul terreno orme staccate, l'altro completamente paralizzato viene trascinato come un corpo inerte e traccia un'orma continua. In una parola queste paralisi dissociate sono del tipo più vario e ricordano la molteplicità delle paralisi e delle deformazioni che si osservano nella poliomiellite anteriore acuta dell'infanzia.

In quasi tutti gli animali si notò paralisi del retto e della vescica. Prima si paralizza il detrusore, poi lo sfintere vescicale.

I disordini della sensibilità sono costanti e gravissimi. Vi è quasi sempre anestesia completa degli arti posteriori.

I reflessi tendinei quasi sempre assenti, più raramente esagerati (clono del piede).

I reflessi cutanei assenti negli arti posteriori, esagerati invece in modo spiccatissimo quelli del tronco.

Dei disordini trofici notevole la caduta dei peli che si arresta bruscamente a livello delle natiche. Sembra che all'animale siano stati tagliati i peli con le forbici. Nei casi a più lungo decorso ho notato atrofia muscolare con scosse fibrillari.

In sei casi vi era affanno fortissimo, indice di gravi lesioni polmonari.

Le orine sono torbide, fetenti, quasi sempre con traccie di albumina: le feci diarroiche.

La temperatura si abbassa nel primo giorno dell'operazione fino ai 37° e anche al disotto, per risalire rapidamente fino ai 40° e 40°,5; poche ore prima della morte si abbassa di nuovo fino ai 36° e 35°.

La morte avviene generalmente al terzo o quarto giorno. Gli animali si spengono lentamente immersi in un profondo torpore, interrotto talvolta da convulsioni epilettiche violentissime. Più raramente le convulsioni sono precoci e segnano l'inizio della malattia (tre osservazioni).

Leggeri sintomi di stimolazione motrice (tremore, mioclonie e scosse cloniche degli arti posteriori), si osservano invece costantemente un'ora dopo l'iniezione e si dileguano rapidamente. La gravità di questi sintomi fa presagire in modo pressochè infallibile la gravità della paralisi tardiva.

Indagine batteriologica. — In quattordici animali furono praticate culture in agar del midollo, del sangue del cuore ed in un caso anche del polmone. Le culture furono in ogni caso praticate immediatamente dopo la morte. Tenni le provette (dieci, dodici per animale) nel termostato a 37° per quindici giorni. I risultati furono i seguenti: le culture del sangue del cuore dettero tutte resultato negativo, quella del polmone resultato positivo; di quelle del midollo, in cinque l'esito fu negativo, in nove positivo. Lo sviluppo delle colonie fu sempre rigoglioso in forma di velo sottilissimo lungo la linea di strisciamento dell'ansa di platino. L'aspetto macroscopico era dei più tipici; l'esame microscopico dimostrò in ogni caso le catene caratteristiche. Le culture si ottennero costantemente dalla inoculazione del midollo sacrale, lombare e dorsale, solo una volta dal midollo cervicale. Ma anche in questo caso lo sviluppo delle colonie era assai più rigoglioso nelle provette seminate con la sostanza nervosa delle regioni inferiori del midollo; in queste le colonie erano confluenti, in quello in forma di punti staccati. Le culture positive si ottennero: due volte da animali uccisi 4-6 ore dopo l'iniezione; cinque volte da animali morti 24-30 ore dopo; due volte infine da animali sacrificati al terzo e al quinto giorno. È interessante il notare come la paralisi si fosse sviluppata in questi due ultimi animali solo da poche ore. Gli esiti negativi si ebbero

tutti in animali morti al terzo giorno. Più avanti darò l'interpretazione di questi fatti solo apparentemente contradittorî.

Reperto anatomico. — In quasi tutti gli animali il midollo lombare e sacrale appare tumefatto e di consistenza assai minore di quella presentata dalle regioni superiori. La sostanza grigia di colorito roseo mostra ai suoi confini con la bianca un'alone di colorito rosso intenso; le meningi sane.

In buona parte dei casi la vescica orinaria era dilatata (talvolta enormemente) colle pareti finamente iniettate.

In sei casi trovai i polmoni gravemente offesi. Vi si notavano alla superficie numerosi noduli di colore rosso, che si approfondavano per pochi millimetri: alcuni di tali noduli erano isolati, altri confluenti, in modo da occupare un intero lobo polmonare (infarti).

In un caso ambedue i polmoni erano trasformati in una massa rosso-bruna; solo una sottile striscia alla periferia aveva il colorito bianco-roseo normale. In un settimo caso fu trovato un voluminoso ascesso estraperitoneale in corrispondenza della ferita operatoria. È notevole come in questi sette casi i fenomeni paralitici durante la vita fossero stati relativamente lievi: invece nei casi di paralisi gravissima non fu trovata macroscopicamente alcuna lesione dei visceri.

Esame microscopico. — Tutti i midolli spinali furono fissati in alcool assoluto, sublimato, liquido del Mann, del Müller, del Ramon e del Marchi: di alcuni animali sono stati fissati pure il bulbo, la protuberanza, alcuni frammenti della corteccia cerebrale, dei nervi periferici e dei visceri. Ecco un breve cenno di quanto ho potuto osservare fino a questo momento. In nove degli animali, che avevano presentato durante la vita fenomeni di paralisi gravissima, ho riscontrato nel midollo sacrale ed in parte del lombare, le note istologiche di una miellite acuta, cioè congestione vasale enorme, emorragie, infiltrazione di cellule granulose interessante tutta la sostanza grigia ed in parte anche la bianca, diminuzione e scomparsa degli elementi nervosi, dilatazione e stato varicoso delle fibre mieliniche. Questo reperto non differisce da quello che descrissi in uno dei casi che formarono oggetto della mia prima comunicazione. Inoltre anche nelle regioni dorsali del midollo, dove manca l'infiltrazione delle cellule rotonde, ho notato le seguenti alterazioni degli elementi nervosi.

I. In molte cellule si nota la scomparsa completa od una notevole diminuzione delle neuro-fibrille (metodo del Ramon) mentre le zolle cromatiche si mostrano in genere ben colorate e normalmente disposte (Nisll); moltissime cellule presentano i caratteri della degenerazione idropica.

II. Le fibre amieliniche scomparse o notevolmente diminuite di numero anche ad una certa distanza dal focolaio flogistico (sublimato, alcool assoluto, carminio, ematossiline, metodo del Weigert).

III. Lo stesso dicasi dei cilindrassili delle fibre mieliniche; essi sono

scomparsi completamente nelle regioni antero-laterali del midollo sacrale, fortemente diminuiti nei cordoni posteriori; cominciano a mostrarsi un po' più in alto nel midollo lombare, ma coloriti molto debolmente e con evidenti note degenerative.

In conclusione il reperto istologico nei dieci animali studiati è quello di una mielite acuta: e poichè la semplice compressione dell'aorta di così breve durata non produce che paralisi fugaci e transitorie, e d'altra parte la sola iniezione di streptococco non dà che assai raramente la mielite acuta, è chiaro che i risultati quasi costantemente ottenuti colle mie esperienze sono dovuti all'associazione di questi due fattori: ischemia spinale (causa predisponente); infezione streptococcica (causa determinante).

Nella mia prima comunicazione difesi questa ipotesi, alla quale i nuovi fatti clinici, anatomo-patologici e batteriologici dànno ora sicuro fondamento. Pertanto credo opportuno discutere un'altra interpretazione che si presenta con una certa apparenza di ragionevolezza: si potrebbe supporre che gli streptococci agissero indebolendo la funzione circolatoria; di qui un più lento ristabilirsi della circolazione nel midollo e rammollimento della sostanza nervosa, il quale provocherebbe a sua volta l'infiltrazione delle cellule granulose: gli streptococci troverebbero nella sostanza nervosa rammollita un facile terreno di cultura.

In altri termini gli streptococci agirebbero sul midollo molto indirettamente. Il fatto principale sarebbe il rammollimento, la mielite sarebbe un fatto secondario di natura reattiva. Reputo che tale ipotesi debba escludersi in modo perentorio per le seguenti ragioni:

1° Tra la paralisi che segue immediatamente la compressione dell'aorta e quella che ritengo sintomatica della flogosi midollare corre un periodo di parecchie ore e talvolta anche di giorni, durante il quale la motilità si ripristina in modo completo;

2° Gli animali in gravissime condizioni di adinamia per profonde ed estese alterazioni del polmone, sono invece quelli che hanno presentato fenomeni paralitici più lievi (sei osservazioni);

3° Nel cuore del focolaio flogistico ho trovato spesso alcune cellule nervose ben colorate, reperto questo poco comprensibile con l'ipotesi del rammollimento, il quale dovrebbe colpire in massa tutti gli elementi del tessuto;

4° Anche in mezzo ad aree, nelle quali la distruzione degli elementi era più grave ed evidente, ho notato constantemente la presenza di emorragie, le quali invece nel caso del rammollimento si trovano alla periferia della zona rammollita;

5°. Le culture hanno dimostrato nel midollo la presenza degli streptococci anche in un periodo precoce (quattro-sei ore dopo l'iniezione), ossia ad un periodo nel quale per l'assenza di ogni fatto paralitico sarebbe stato assurdo presupporre la presenza di un rammollimento.

Dobbiamo dunque ammettere un processo di flogosi acuta provocato dagli streptococci. Con quale meccanismo?

Evidentemente per una proliferazione in sito dei microrganismi. Difatti non può ammettersi un'azione tossica a distanza, perchè le culture in agar che ho adoperate in tutte le esperienze non contengono tossine, anzi per esperienze fatte nel R. Istituto d'igiene, e gentilmente comunicatemi dal prof. De Blasi, la specie di streptococci della quale mi sono servito nei miei esperimenti non ha nemmeno potere emolitico. D'altra parte le culture hanno dimostrato in nove casi la presenza degli streptococci nelle parti del midollo, offese dal disturbo di circolo, mentre le culture del sangue del cuore hanno dato sempre risultato negativo. Ciò dimostra che i microrganismi abbandonano di buon'ora la circolazione generale per fissarsi nel midollo. I cinque risultati negativi non costituiscono che una contraddizione apparente. Difatti in questi la paralisi si era già manifestata da oltre due giorni; è naturale il supporre che le cellule granulose, dimostrate in questa fase della malattia dall'esame istologico, avessero già compiuta la loro opera fagocitaria; le culture del midollo adunque in questo periodo non potevano avere che un risultato negativo.

Questa interpretazione non è contraddetta dal fatto che in due animali morti tre e quattro giorni dopo l'iniezione le culture del midollo dettero risultato positivo; in questi casi la paralisi essendo insorta da poche ore, si può supporre che le cellule rotonde non avessero ancora avuto il tempo di accumularsi nelle parti attaccate dai batteri e di esplicarvi la loro opera fagocitaria.

Pertanto dagli studî sin qui fatti, che mi riserbo di completare e di esporre in una prossima Memoria, credo di poter trarre le seguenti conclusioni:

1° Sopprimendo per breve tempo (da 20 minuti ad una mezz'ora) la circolazione dell'aorta addominale ed iniettando subito dopo nelle vene delle culture virulente di streptococci, si provoca quasi constantemente negli animali il quadro clinico o della poliomielite anteriore acuta, o della mielite acuta diffusa;

2° Il reperto anatomico, oltre le note caratteristiche di una flogosi acuta del midollo sacrale, dimostra alterazioni gravissime ed estese delle cellule, specialmente del citoplasma, dei cilindrassili e delle fibre mieliniche:

3° I fenomeni osservati sono dovuti ad un'azione locale dei microrganismi, non ad un'azione tossica a distanza;

4° Queste esperienze dimostrano la grande importanza dei disturbi circolatorî nella produzione delle mieliti infettive e potrebbero conciliare le teorie della genesi vasale e della genesi tossinfettiva di alcune mielopatie umane.

Fisiologia. — *La diminuzione dell'anidride carbonica che osservasi negli alveoli polmonari dell'uomo quando questo ritorna alla pressione barometrica normale dopo aver subita l'azione dell'aria rarefatta* [1]. Nota del dott. A. Aggazzotti, presentata dal Socio A. Mosso.

Per approfondire meglio lo studio dei mutamenti che succedono nell'organismo sottoposto a forti depressioni barometriche, studiai le alterazioni che succedono nell'aria alveolare dei polmoni, quando io, dopo essere stato nell'aria rarefatta, tornavo alla pressione atmosferica ordinaria. A tale scopo col metodo che ho già descritto in una precedente Nota [2], feci su di me parecchie esperienze, prendendo diversi campioni dall'aria alveolare: prima di subire la depressione barometrica, mentre questa si produceva, mentre la pressione tornava ad aumentare e quando essa era ritornata normale.

Riferisco la prima esperienza per esteso e delle altre, per brevità, mi limiterò a dare solo i risultati delle analisi dell' aria in una tabella riassuntiva.

ESPERIENZA 1ª.

6-V-1904. Pressione barometrica 738 mm. Temperatura 22°,5.

Ore 9. Analizzo l'aria di riserva prima di entrare sotto la campana pneumatica e trovo che contiene:

CO_2 5,97 °|₀ O_2 14,76 °|₀.

Ore 9,20. Entro nella campana pneumatica e si incomincia la rarefazione dell'aria.

Ore 9,25. La pressione è di 538 mm. Temp. 23°. Regolo l'afflusso dell'aria in modo che la pressione rimanga costante, poi prendo un campione dell'aria di riserva; essa contiene (le analisi vennero fatte subito dopo finita l'esperienza):

CO_2 6,63 °|₀ O_2 12,08 °|₀.

Ore 9,30. La pressione è 358 mm. Temp. 23°. Faccio in modo che la pressione barometrica rimanga costante per un quarto d'ora; durante questo tempo prendo due campioni dell'aria di riserva e trovo:

CO_2 7,24 °|₀ O_2 12,94 °|₀
CO_2 8,23 °|₀ O_2 13,52 °|₀.

Ore 9,45. Apro completamente il robinetto di afflusso dell'aria in modo che, sebbene le pompe continuino a funzionare, la pressione aumenta.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto fisiologico della R. Università di Torino.

(2) A. Aggazzotti, Rendiconti R. Accademia dei Lincei, fasc. 12, 1° sem. 1904, pag. 732.

Ore 9,49. La pressione è 538 mm. Temp. 23°,5. Diminuisco l'entrata dell' aria in modo che la pressione rimanga di nuovo costante, poi prendo un campione dell'aria di riserva; essa contiene:

CO_2 6,15 % O_2 14,76 %.

In questa esperienza si vede come alla pressione di 538 mm. durante il ritorno alla pressione normale, cioè dopo che l'organismo è rimasto per quindici minuti nell'aria rarefatta a 358 mm., l'acido carbonico nell'aria alveolare è 0,48 % di meno che alla stessa pressione di 538 mm., quando si faceva la rarefazione.

I risultati di questa e di altre cinque esperienze che vennero fatte egualmente sopra di me si trovano riassunti nella seguente tabella:

	Data	Ora	Temperat.	Press. barom. in mm.	Percentuale del CO_2	Percentuale del O_2
	6-V-1904	9	22°,5	738	5,97	14,76
		9,25	23°	538	6,63	12,08
I.		9,35	23°	358	7,24	12,94
		9,40	23°,5	»	8,23	13,52
		9,49	23°,5	538	6,15	14,76
	16-V-1904	8	22°	744	5,98	14,12
II.		8,45	24°	484	9,08	10,82
		9,30	23°	744	5,25	14,97
	3-VI-1904	8	23°	742	5,90	15,13
		8,23	25°	422	?	?
III.		8,40	23°	742	6,06	14,78
		8,55	»	742	5,74	15,42
		9,10	»	742	5,83	15,03
	4-VI-1904	8,	23°	745	5,74	15,08
		8,23	24°	584	7,37	12,26
IV.		8,30	24°,5	425	?	?
		9,05	24°,5	584	6,22	12,06
		9,10	25°	735	5,01	14,64
		9,30	23°	745	5,61	14,49
	18-VI-1904	8,30	23°	743	5,35	15,33
		8,50	24°	423	8,08	?
V.		9,35	23°,5	733	4,43	16,15
		9,42	23°	743	4,84	15,85
		9 58	»	743	5,24	15 51
	19-VI-1904	8	23°	744	5,33	15,23
		8,47	24°,5	424	8,65	12,30
VI.		9,30	24°,5	434	4,87	15,94
		9,40	23°	744	5,13	15,52
		2,55	»	744	5,25	15,06
		10,20	»	744	5,45	14,96

Da queste sei esperienze risulta in modo costante che quando io tornavo alla pressione barometrica ordinaria dopo essere stato per un certo tempo nell'aria rarefatta, si trovava una quantità minore di CO_2 nei polmoni.

Nell'esperienza III, l'aria di riserva contiene solo apparentemente una maggior quantità di CO_2 dopo essere stato nell'aria rarefatta; per ritornare alla pressione normale avendo fatto cessare l'aspirazione delle pompe, sotto alla campana si era accumulato acido carbonioo.

Siccome con questo metodo non si determina la quantità assoluta di CO_2 che elimina l'organismo, ma solo la percentuale di CO_2 contenuta nell'aria di riserva in un dato istante, prima di trarre una conclusione dobbiamo conoscere se la ventilazione polmonare quando torniamo alla pressione ordinaria sia maggiore, o minore del normale. Dirò subito che la ventilazione è minore. Non è dunque un aumento della ventilazione che possa spiegare la diminuita percentuale del CO_2 nell'aria alveolare, che anzi succede il fenomeno opposto, perchè la profondità e la frequenza dei moti respiratorî scendono sotto il normale. Si tratta qui di un fenomeno costante e la percentuale del CO_2 nell'aria alveolare dopo che operò la depressione barometrica, va gradatamente aumentando, fino a raggiungere nello spazio di circa un'ora i valori primitivi.

Per misurare il volume dell'aria inspirata adoperai il metodo che ho già descritto nelle Note precedenti: servendomi di un contatore molto sensibile e di una maschera di guttaperca modellata sul mio volto, che chiudeva ermeticamente sulla pelle per mezzo di un bordo di mastice, o di vasellina. Due valvole di Müller servivano a dare una corrente costante all'aria, in modo che nell'inspirazione veniva misurato il volume dell'aria introdotta nei polmoni.

ESPERIENZA 1ª.

Stando in piedi misuro l'aria inspirata prima e dopo la depressione barometrica.

Per essere completamente in riposo feci l'esperienza al mattino appena alzato e prima di incominciare a respirare nel contatore, rimasi una mezz'ora seduto e tranquillo. Il meccanico del laboratorio scriveva le indicazioni del contatore ogni cinque minuti; in generale l'esperienza durava venti minuti; contemporaneamente con un cronometro si teneva nota della frequenza degli atti respiratorî

24-VI-1904. Prima di fare la rarefazione. Pressione 746 mm. Temperatura 23°.

Ore	Litri d'aria respirati	Frequenza del respiro	Aria respirata per ogni atto respiratorio in cc.
8,30	—	—	—
8,35	44,730	13-13-13-13	688
8,40	42,7392	13-13-13-13	657,5
8,45	34,4736	13-13-14-13	530,3
8,50	40,0176	13-13-13-13	615,6
20′	161,9604	13	622,8

Appena fatta questa determinazione vado nella campana pneumatica e si incomincia la rarefazione dell'aria. in sette minuti la pressione è 426 mm.; si regola l'afflusso dell' aria, in modo che essa rimanga costante. Passati trenta minuti si ritorna alla pressione normale rapidamente, poi faccio di nuovo una determinazione dell'aria espirata, mettendomi nelle stesse condizioni di prima.

Dopo essere stato nell'aria rarefatta.

Ore	Litri d'aria respirati	Frequenza del respiro	Aria respirata per ogni atto respiratorio in cc.
10,3	—	—	—
10,8	24,318	12-12-12-12	405,3
10,13	45,360	13-13-13-13	697,0
10,18	33,264	13-13-13-13	511,7
10,23	31,408	13-13-13-13	522,3
20′	133,3904	12-13	534,0

Dopo l'azione dell'aria rarefatta si respira 24,57 litri di meno in venti minuti. La frequenza del respiro nei primi cinque minuti è di 12 invece che di 13 atti respiratorî al minuto come nella prima determinazione.

ESPERIENZA 2ª.

In questa esperienza invece dell'aria espirata si misura l'aria inspirata in venti minuti, prima di rarefare l'aria, quando l'aria è rarefatta alla pressione di 429 mm., e in fine quando la pressione è ritornata normale. In questa esperienza io resto seduto, nell'altra stavo in piedi.

Prima di subire l'azione dell'aria rarefatta. Pressione 749. Temp. 23°.

Ore	Litri respirati ogni 5 minuti	Frequenza	Aria respirata ad ogni atto respiratorio in cc.
8	—	12 — 12 —	508
8,5	30,492	11 ½ — 12 — 11 ½	516
8,10	30,996	12 — 12 — 12	476
8,15	28,602	12 — 12	481
8,20	28,904	—	—
	118,994	11 ½ — 12	495

Nell'aria rarefatta: Pressione 429. Temp. 24°,5.

Ore	Litri respirati ogni 5 minuli	Frequenza	Aria respirata ad ogni atto respiratorio in cc.
8	—	11 ½ — 12 — 12 ½	550
9,5	34,851	12 — 12 ½ — 12 ½	499
9,10	31,248	13 — 13 — 12	464
9,15	29,358	13 — 12	585
9,20	36,565	—	—
	132,022	11 ½ — 13	532

Dopo la rarefazione: Pressione 749. Temp. 23°.

Ore	Litri respirati ogni 5 minuti	Frequenza	Aria respirata ad ogni atto respiratorio in cc.
9,27	—	11 — 10 ½ — 11	448
9,32	24,696	11 — 11 — 10 ½	565
9,37	31,122	11 — 11 — 11	483
9,42	26,586	11 ½ — 11 — 11 ½	547
9,47	30,114	—	—
	112,518	10 ½ — 11 ½	410

La quantità d'aria respirata dopo essere stato nell'aria rarefatta è minore anche in questa esperienza specialmente nei primi cinque minuti; la differenza però colla quantità d'aria respirata prima della rarefazione è di soli litri 6,476. Il ritmo del respiro è di poco mutato, il normale variava fra 11 ½ — 12, dopo fra 10 ½ — 11 ½. Nell'aria rerefatta il volume d'aria respirato in venti minuti è maggiore del normale di litri 13,028, anche la frequenza è maggiore, essendo 12 — 13.

Stando seduto la quantità d'aria respirata è minore.

ESPERIENZA 3ª.

Collo stesso metodo delle altre esperienze misuro l'aria inspirata prima e dopo la rarefazione nello spazio di 20 minuti.

Però in questa esperienza quando la pressione è ritornata normale faccio due determinazioni, una subito appena sortito dalla campana, e l'altra un'ora e 20 minuti dopo; nel tempo che intercede fra una determinazione e l'altra rimango seduto e in perfetto riposo. Se la quantità d'aria respirata dopo essero stato nella campana era minore per effetto del riposo, in questa terza determinazione la quantità d'aria respirata avrebbe dovuto rimanere uguale alla seconda determinazione, oppure diminuire.

Prima di subire l'azione dell'aria rarefatta. Pressione 743. Temp. 23°.

Ore	Litri respirati ogni 5 minuti	Frequenza	Aria respirata ad ogni atto respiratorio in cc.
8,35	—	13 — 12	506
8,40	37,903	12 — 11	641
8,45	40,116	11 — 11	664
8,50	36,540	11 — 11	579
8,55	31,852	—	—
	146,411	13 - 11	597

Nella campana l'aria viene rarefatta fino alla pressione di 423 mm. e vi rimango per 25 minuti. Non faccio una determinazione dell'aria respirata perchè i muscoli respispiratori non siano già affaticati quando dovrò fare la determinazione dopo che la pressione è ritornata normale. Il ritorno alla pressione normale si fa rapidamente in 4 minuti; non appena sono sortito dalla campana faccio la determinazione. Nella campana la temperatura era salita da 23° a 25°,5.

Dopo la rarefazione. Pressione 743. Temperatura 23°.

Ore	Litri respirati ogni 5 minuti	Frequenza	Aria respirata ad ogni atto respiratorio in cc.
9,30	—	13 — 11 ½	489
9,35	29,383	12 — 12	529
9,40	31,767	12 — 12	570
9,45	34,246	12 — 12	619
9,50	37,144	—	—
	132,550	13 — 11 ½	551

Seconda determinazione ore 1,20 dopo l'azione dell'aria rarefatta.

Ore	Litri respirati ogni 5 minuti	Frequenza	Aria respirata ad ogni atto respiratorio in cc.
10,50	—	14 — 13	542
10,55	36,640	12 — 12	542
10,60	33,894	13 — 12	546
11,05	34,171	12 — 12	579
11,10	34,750	—	—
	139,455	12 — 14	552

Appena ritornato alla pressione normale nei primi 20 minuti si respirano litri 13,861 di meno, la diminuzione dell'aria respirata è anche in questa esperienza specialmente evidente nei primi 5 minuti; è importante notare come il volume d'aria respirata vada gradatamente aumentando, mentre in generale nelle determinazioni fatte prima della rarefazione vi si nota una tendenza a diminuire per effetto forse dell'adattamento a respirare colla resistenza delle valvole e del contatore.

Nella seconda determinazione fatta un'ora e 20 minuti dopo essere stato nell'aria rarefatta, il volume d'aria respirata è già aumentato, e sebbene ancora inferiore a quello trovato nello stesso tempo prima di fare la rarefazione, pure i valori delle singole letture fatte di cinque in cinque minuti, sono già pressapoco uguali fra loro, ciò che indica probabilmente che l'azione dell'aria rarefatta è terminata.

Devo dunque conchiudere:

1° *che io respiro un volume d'aria minore quando ritorno alla pressione barometrica normale dopo aver subita l'azione dell'aria rarefatta;*

2° *che io elimino una quantità minore del normale di anidride carbonica dopo aver subito una depressione barometrica corrispondente all'altezza del Monte Rosa, perchè l'analisi mostra nell'aria degli alveoli una quantità minore di* CO_2 *sebbene la ventilazione polmonare sia meno intensa.*

Dopo le recenti esperienze di Tissot [1] dalle quali risulta che le combustioni organiche sono indipendenti dalla proporzione di ossigeno contenuta nel sangue arterioso e che la respirazione in un'atmosfera con ossigeno

[1] I. Tissot, Comptes Rendus 1904, vol. CXXXVIII, pag. 1545.

fortemente rarefatto, provoca un abbassamento considerevole nel contenuto di ossigeno del sangue arterioso, ma non modifica i valori degli scambi respiratorî, noi dobbiamo dare un'importanza minore all'ossigeno, e tenere maggior calcolo delle variazioni che succedono nell'anidride carbonica tanto nel sangue arterioso quanto nell'aria alveolare. La diminuzione del CO_2 che osservai sopra me stesso, quando dopo subita l'azione dell'aria rarefatta tornavo alla pressione barometrica normale, va probabilmente d'accordo con la aumentata eliminazione dell'anidride carbonica che osservarono A. Mosso e G. Marro [1] diminuendo la pressione barometrica a 550 mm. nella campana pneumatica dove c'era un uomo del quale studiavano tutta l'anidride carbonica eliminata dai polmoni e dalla pelle. Per una diminuzione inferiore ad un terzo dell'atmosfera, trovarono per mezz'ora una eliminazione maggiore di circa 2 gr. di anidride carbonica. Non potendo ammettere che per una differenza così piccola di pressione cambiassero i processi di combustione, Mosso e Marro conchiusero che per effetto della pressione barometrica a 540 mm. doveva essere succeduta una decomposizione chimica nei componenti del sangue e dei tessuti che aveva messo in libertà del CO_2

Si potrebbe spiegare il risultato di queste mie esperienze ammettendo che siano scemati i processi di combustione dell'organismo, ma questo in seguito alle ricerche sopra ricordate di Tissot sembra poco probabile. Onde io vedendo che succede una dimininuzione di CO_2 negli alveoli sebbene la ventilazione polmonare sia meno intensa, quando dopo aver subita l'influenza di una depressione barometrica ritorno alla pressione normale, conchiudo che *l'eliminazione di CO_2 dopo l'azione dell'aria rarefatta è minore, perchè durante la rarefazione è facilitata l'eliminazione del CO_2 dal sangue, mentre che la sua produzione nell'organismo non è sufficiente per mantenerne la quantità normale nei polmoni quando torniamo alla pressione barometrica normale.*

La quantità diminuita di anidride carbonica studiata in questa Nota, rappresenta la quantità di CO_2 che va nuovamente accumulandosi nel sangue dopo l'acapnia. Nei tessuti e nel sangue tornano a formarsi quei composti ricchi di anidride carbonica che A. Mosso e G. Marro mostrarono disfarsi per depressioni barometriche relativamente poco considerevoli ed in condizioni tali da non poter ammettere un'alterazione nel metabolismo per deficienza di ossigeno.

Nelle esperienze che ho qui riportato non si riscontra una evidente diminuzione del ritmo respiratorio, ma A. Mosso nelle esperienze sulle scimmie aveva già notato costantemente una diminuzione del ritmo respiratorio

[1] A. Mosso e G. Marro, *L'Acapnia prodotta nell'uomo dalla diminuita pressione barometrica*. Rend. R. Acc. Lincei, fasc. 12, 1° sem. 1903, pag. 454.

quando la pressione ritorna normale, anche quando durante la rarefazione la tensione dell'ossigeno era rimasta normale. Allora egli ne arguiva che nell'aria rarefatta certi fenomeni e fra questi anche la diminuzione del ritmo respiratorio, non dipendevano dalla diminuzione della tensione dell'ossigeno, ma vi doveva essere qualche altra causa. Ora si può interpretare questo rallentamento del ritmo respiratorio come l'effetto della diminuzione del CO_2 nel sangue e nei tessuti.

Queste mie esperienze verrebbero quindi in appoggio di quelle testè ricordate di A. Mosso e G. Marro sull'acapnia, perchè formandosi nuovamente nel sangue dei prodotti ricchi di CO_2 verrebbe sottratta per un certo tempo questa sostanza eccitante dei centri respiratorî, onde si rallenterebbe la frequenza e diminuirebbe la profondità dei moti respiratorî quando dopo l'azione dell'aria rarefatta si torna alla pressione barometrica normale.

CORRISPONDENZA

Giunse all'Accademia un piego suggellato inviato dal prof. Giuseppe Plancher e dal dott. Oreste Carrasco per esser conservato negli archivi dell'Accademia.

V. C.

// RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia sino al 21 agosto 1904.

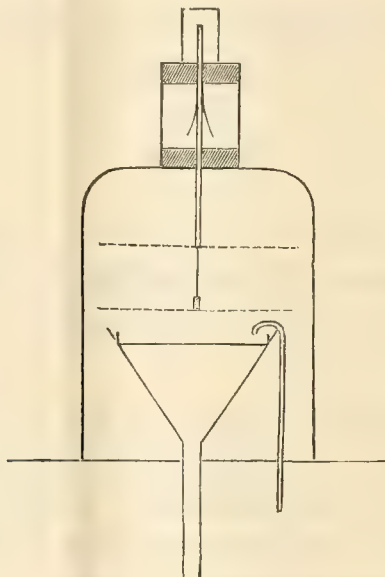
Fisica. — *Le reazioni con presunta variazione di peso sono accompagnate da fenomeni di radioattività?* Nota del dott. G. Martinelli, presentata dal Socio P. Blaserna.

Le ricerche del Landolt (1), Sanford e Ray (2), Heydweiller (3) ed altri sulle variazioni di peso che si riscontrerebbero in alcune reazioni chimiche, benchè meritino conferma [vedi Rayleigh (4) e Joly (5)], presenterebbero un fenomeno del tutto nuovo, cioè o una variazione di massa o per lo meno una eccezione alla legge di proporzionalità fra massa e peso. Secondo le vedute della teoria atomica, in accordo con gli ultimi risultati della fisica, un tale fenomeno dovrebbe con grande probabilità essere accompagnato da trasformazioni atomiche. Da tale punto di vista la moderna teoria sulla costituzione elettrica della materia potrebbe suggerire l'ipotesi, per quanto un po' ardita, che quelle trasformazioni atomiche, che alcuni fisici hanno supposto nel radio e negli altri corpi attivi avvenire permanentemente, si verifichino in alcuni altri corpi solo quando sono sottoposti a certi speciali trattamenti chimici o fisici. Tale ipotesi naturalmente è tutt'altro che ben definita; poichè, se ad

(1) Zeitschrift f. phys. Chem. XII, 1, 1893.
(2) Phys. Rev., vol. V, 1897.
(3) Drude's Ann. der Physik, 5, 1901, 394.
(4) Nature, LXVI, pag. 58.
(5) Trans. Roy. Dub. Soc., vol. VIII, part II.

esempio, nel caso di reazioni con perdita di peso si volesse attribuire questa intieramente alla perdita di elettroni, questi sarebbero lanciati in numero incomparabilmente più grande che nelle sostanze più attive, e nel caso poi di reazioni con aumento di peso non è chiaro quello che dovrebbe avvenire. Piuttosto che di una ipotesi si tratterebbe quindi solamente del dubbio che le trasformazioni dell'energia atomica, le quali spezzano continuamente in elettroni gli atomi dei corpi radioattivi, possano nei corpi di cui parliamo lasciare sfuggire qualche elettrone nell'istante della reazione.

Riferisco una breve serie di ricerche eseguite su tale punto e con esito negativo.

Il concetto sperimentale era di constatare se le dette reazioni fossero accompagnate da una ionizzazione nell'aria circostante, osservando le variazioni della velocità di scarica di un corpo in un ambiente chiuso ove si facevano avvenire dette reazioni.

Poteva supporsi *a priori* che l'intensità del fenomeno, se esistente, sarebbe stata piccolissima, onde la necessità di mettersi in condizioni di grande sensibilità adottando una disposizione che permettesse di produrre con continuità durante un lungo periodo di tempo la reazione studiata.

L'apparecchio adoperato consisteva in una campana di vetro della capacità di cm^3 865 sormontata da un cilindro metallico, con finestra chiusa da una lastrina di vetro, e chiuso alle estremità con tappi di zolfo. Il cilindro ed i tappi erano attraversati da un'asticella metallica che si prolungava nell'interno della campana sorreggendo orizzontalmente una rete metallica circolare di cm. 9,5 di diametro. All'asta metallica nella parte interna al cilindro erano attaccate due foglioline di alluminio che funzionavano da elettrometro. Alla rete metallica, mediante un uncino isolante ed alla distanza

di cm. 2, era appesa parallelamente un'altra rete identica e rilegata al suolo. La reazione si faceva avvenire in un piattello situato pochi millimetri al disotto della rete al suolo e posto in un imbuto di vetro che attraversava il fondo della campana. Nel piattello, mediante un getto sottilissimo, poteva prodursi una corrente continua del liquido solvente, che si scaricava poi nell' imbuto.

L'opportunità della chiusura ermetica del cilindro metallico contenente l'elettrometro e la connessione rigida fra la rete carica e quella al suolo si mostra evidente, quando si pensi che le variazioni di temperatura o di volume causate dalle reazioni avrebbero prodotto variazioni della capacità del sistema e nocivi spostamenti delle foglioline.

Le reazioni studiate scelte fra quelle per cui gli osservatori ricordati riscontrarono maggiori variazioni di peso furono:

Soluzione in acqua acidula (H_2O gr. 90; H_2SO_4 gr. 10) *del solfato di rame cristallizzato.*

Riduzione del solfato di argento con solfato ferroso in soluzione acida.

In seguito fu anche provata *la soluzione del bicromato potassico in acqua.*

Comunicata una carica determinata all'elettrometro (circa 240 Volta), per mezzo di canocchiale munito di micrometro, osservavo di quante divisioni della scala cadeva la fogliolina in un dato tempo, paragonando la escursione avvenuta durante la reazione, quando cioè il solvente scorreva sopra i sali, con le escursioni avvenute durante due uguali periodi di tempo prima e dopo la reazione, nei quali, a seconda delle opportunità sperimentali, il piattello era vuoto o conteneva i sali senza il solvente od anche vi si lasciava scorrere il solo solvente, avendo con osservazioni preliminari constatato non aversi in questi tre ultimi casi variazioni di caduta. Ciascun periodo era di 2 ore ed avevo cura di rinnovare ad ogni esperienza l'aria nell'interno della campana. A facilitare poi l'azione del solvente, i sali erano ridotti in polvere tenuissima.

Nella tabella che segue do i risultati di una serie completa per ciascuna delle reazioni adoperate, più i risultati di una serie eseguita completamente a vuoto onde mostrare l'andamento dell'apparecchio e le variazioni di caduta dovute alle variazioni di conducibilità dell'aria da attribuirsi a cause accidentali. Indico per ogni esperienza il contenuto del piattello, adoperando il simbolo O per le esperienze a vuoto. I numeri rappresentano la perdita dell'elettrometro in divisioni della scala micrometrica, corrispondendo una divisione a circa 1 Volta.

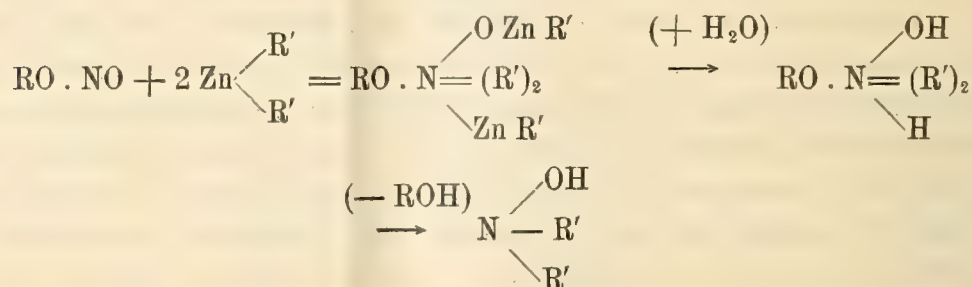
O	11,8	Soluzione di H_2SO_4	12	$Ag_2SO_4 + FeSO_4$	11,8	H_2O	12,2
O	13	$CuSO_4 + 5\,H_2O$ con soluzione di H_2SO_4	12	$Ag_2SO_4 + FeSO_4$ con soluzione di H_2SO_4	12,4	$K_2Cr_2O_7$ con H_2O	11
O	13,2	Soluzione di H_2SO_4	13	O	13	O	12,1

Dalla semplice ispezione della tabella può subito notarsi che le variazioni nella perdita dell'elettrometro nel periodo della reazione sono rigorosamente dello stesso ordine di quelle dovute alle variazioni di conducibilità dell'aria ambiente e degli isolanti; non si può quindi affermare in alcun modo l'esistenza di una ionizzazione. Credo quindi poter concludere che nelle reazioni da me studiate non si riscontra (nei limiti di sensibilità della disposizione adoperata) alcuna produzione di elettroni liberi.

Chimica. — *Azione dell'ioduro di magnesioetile sulla nitrobenzina* [1]. Nota di Bernardo Oddo [2], presentata dal Socio E. Paternò.

I. Bevad ha dimostrato che i zincoalchili sono capaci di reagire con gli ester dell'acido nitroso, quantunque molto lentamente, attraverso dei mesi, per dare origine alle idrossilamine bialchilate [3]:

$$RO.NO + 2\,Zn\begin{matrix}\diagup R'\\ \diagdown R'\end{matrix} = RO.N\begin{matrix}\diagup O\,Zn\,R'\\ = (R')_2\\ \diagdown Zn\,R'\end{matrix} \xrightarrow{(+H_2O)} RO.N\begin{matrix}\diagup OH\\ = (R')_2\\ \diagdown H\end{matrix}$$

$$\xrightarrow{(-ROH)} N\begin{matrix}\diagup OH\\ - R'\\ \diagdown R'\end{matrix}$$

Ottenne così per azione di $Zn(C_2H_5)_2$ sui nitriti degli alcooli isopropilico e isoamilico la $\beta.\beta$-dietilidrossilamina; per azione dello zincopropile sul nitrito di propile la $\beta.\beta$-dipropilidrossilamina.

Con i composti organomagnesiaci la medesima reazione è stata studiata da Ch. Moureu [4]: egli osservò ch' essi reagiscono con grande energia coi nitriti alcoolici e così pure con le nitroparaffine, e analogamente per azione dell'ioduro di magnesioetile sul nitrito d'amile, come sul nitroetane, ottenne la $\beta.\beta$-dietilidrossilamina.

Wieland [5] finalmente ha osservato che l'ipoazotide, a differenza della CO_2, reagendo con i composti organomagnesiaci alifatici non fornisce degl'acidi, ma si comporta come le nitroparaffine, donde le dialchilidrossilamine; così

[1] Estratto dalla tesi di laurea in Chimica generale.

[2] Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale dell'Università di Cagliari, giugno 1904.

[3] Chemisches Centralblatt 1900 II, 724.

[4] Comptes rendus de l'Acad. des Sciences, *132*, 839.

[5] Berichte 1903, 2315.

per azione dell' ioduro di magnesioetile ha pure ottenuto la $\beta.\beta$-dietilidrossilamina.

Con questa reazione però non è riuscito a preparare la difenilidrossilamina per azione del bromuro di magnesiofenile, ed ha osservato inoltre che i nitrosocomposti reagiscono lentamente con i composti organomagnesiaci; poco prodotto fornisce il nitrosobenzolo, e dà una base la nitrosodimetilanilina, ch' egli non ha ancora studiato.

Nessuna ricerca, ch' io sappia, è stata eseguita finora sui nitrocomposti aromatici. Io ho voluto intraprendere tale studio, pigliando a guida la formazione dei composti piridici analizzabili, da me scoperti, per svelare la prima fase della reazione.

Espongo per ora i primi risultati ottenuti con la nitrobenzina.

La reazione fra nitrobenzina ed ioduro di magnesioetile in soluzione eterea avviene molto energicamente, tanto che ho pensato di raffreddare il pallone nel quale si compiva la reazione tenendolo immerso nel miscuglio frigorifero di ghiaccio e sale, agitando continuamente e facendo cadere a gocce lente la nitrobenzina diluita con egual volume di etere.

Appena una goccia di soluzione di nitrobenzina arrivava a contatto della soluzione di ioduro di magnesioetile, si sentiva una sibilo come di ferro rovente immerso nell' acqua e precipitava una sostanza gialla, che da principio si scioglieva facilmente nell' etere.

Continuando a versare con la lentezza suddetta la soluzione di nitrobenzina, si osservò ad un dato istante che la massa, la quale prima era gialla, diventò quasi istantaneamente oscura, con passaggio così netto, da potersi paragonare a quello delle analisi volumetriche. Perciò sospesi di versare nitrobenzina.

Io ne avevo preparato una molecola per una molecola di composto organomagnesiaco, invece ne ho impiegato circa $^2/_3$ di molecola di nitrobenzina; ed in tutte le preparazioni mi son lasciato guidare dal mutamento di colore della soluzione, anzichè da rapporti stechiometrici, ed è di tal prodotto che descriverò in questa Nota il comportamento con la piridina e l' acqua. Durante la reazione non si svolge quasi affatto o pochissimo gas.

Composto piridico.

Al prodotto della reazione fra nitrobenzina e ioduro di magnesioetile, quantunque fosse in massima parte raccolto attorno alle pareti del pallone come precipitato bruno attaccaticcio, ho aggiunto piridina circa 2 molecole sulla quantità impiegata di composto organo magnesiaco: agitando la massa nera divenne in parte gialla polverulenta. Riscaldai per circa sei ore, agitando frequentemente e poscia, mentre la soluzione era ancora calda, filtrai,

cercando di raccogliere tutta la polvere mobile in seno del solvente. Rimase tuttavia la massima parte del prodotto attaccato alle pareti del recipiente.

La polvere raccolta sul filtro, di colorito giallognolo, venne lavata rapidamente e bene con etere assoluto, disseccata a pressione rarefatta su acido solforico e paraffina, ed analizzata. Dalla soluzione eterea col raffreddamento si ebbe pochissimo precipitato.

Sostanza impiegata gr. 0,1420; Mg SO_4 trovato gr. 0,0461
" " " 0,2409; azoto raccolto cc. 15,50
a 23° e mm. 762, 3 di Hg.

Trovato °/₀		Calcolato per $C_6H_5 . N(OMgI)(=O)—C_2H_5 . C_5H_5N$
Mg . . .	6,54	6,36
N	7,27	7,34

Azione dell' acqua.

Al composto con la nitrobenzina, preparato impiegando gr. 20 d' ioduro d' etile, ho aggiunto a poco a poco del ghiaccio in pezzi: la reazione avviene con un po' di sviluppo di calore e perciò è bene da principio tenere il pallone immerso in altro ghiaccio, poscia diviene un po' lenta ed occorre agitare per più di un' ora per disgregare con l' acqua tutta la massa attaccata alle pareti del pallone.

Senza separare lo strato etereo, che del resto era fortemente emulsionato, distillai a vapor d' acqua. Passato l' etere incominciò ad essere trascinato un olio giallo: la distillazione di esso è però molto lenta, dopo 15 ore d' ebollizione continua ne passava ancora piccolissima quantità, che non aumentò per aggiunta di carbonato sodico al contenuto del pallone. Allora si sospese.

L' olio distillato fu estratto con etere, scacciato la maggior parte del solvente fu trattato con acido cloridrico concentrato, che ne disciolse buona parte, colorandosi in bruno, la soluzione eterea fu agitata con altro acido cloridrico; viceversa la soluzione cloridrica fu agitata due volte con etere per togliervi ogni traccia di olio che contenesse in sospensione.

La soluzione eterea, disseccata su Ca Cl_2, scacciato il solvente, col riposo di 3-4 giorni in un essiccatore, non cristallizò; distillata a pressione di cm. 1-2 di Hg la temperatura salì rapidamente a 160°, se ne raccolse circa un terzo fra 165°-170°; un altro terzo fra 170°-200° e ne rimase un terzo circa nel pallone. Tutte e tre queste porzioni sono di colorito rosso, hanno odore alquanto di mandorle amare, nessuna cristallizza nè col riposo, nè sul miscuglio frigorifero e raschiando le pareti del recipiente. Non le ho ancora studiate.

La soluzione cloridrica fu trattata con soluzione concentrata di carbonato sodico sino a reazione fortemente alcalina: si separò un olio alquanto abbondante che venne estratto con etere, la soluzione eterea fu lavata con acqua, quindi disseccata su carbonato sodico anidro, filtrata e scacciato il solvente fu conservato il prodotto in un essiccatore a potassa e paraffina. Era un olio oscuro, di odore di anilina.

Analizzato senz'altro per evitare una possibile decomposizione nel distillarlo, diede i seguenti risultati:

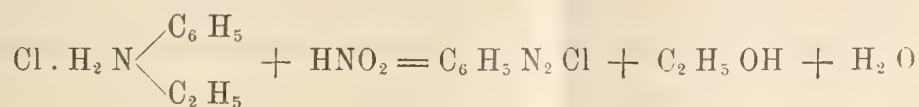
Sostanza impiegata gr. 0,2552: CO_2 0,7252; H_2O gr. 0,2178
" " " 0,3146: azoto raccolto cc. 29,6 a 23°
e mm. 759,5 di Hg.

	Trovato °/₀
C	77,50
H	9,48
Az	10,58
	97,56

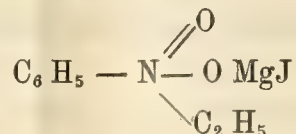
Aveva ottenuto dunque una base non ossigenata, la piccola differenza dovendosi attribuire alle impurezze. La composizione centesimale, il punto dell'ebollizione ed il comportamento caratteristico mi dimostrarono subito ch'essa era etilanilina C_6H_5NH per la quale si calcola:
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\; | $
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad C_2H_5$

C	79,3
H	9,1
Az	11,6

Difatti distillata anzitutto alla pressione di cm. 1 di Hg, passò in gran parte a 130°-135°, poco fra 135°-160° e rimase un residuo scarso. La frazione 130°-135° ridistillata a pressione ordinaria venne raccolta in massima parte a 205°-208° (etilanilina p. e. 206°). Era pochissimo solubile in acqua; tuttavia comunica a questa reazione alcalina, la soluzione cloridrica s'intorbidava appena con soluzione concentrata di $AuCl_3$, $PtCl_4$, $PtJ_4 . KJ$. Diede la reazione caratteristica dell'etilanilina: trattata cioè con un po' di soluzione di nitrito sodico, si separarono delle goccioline oleose (nitrosoetilanilina) ma la soluzione si copulò con la soluzione alcalina di β.naftol dando la nota reazione diazoica, perchè conteneva un po' di cloruro di diazoniobenzina, formatosi, come descrisse P. Griess ([1]) per la reazione:

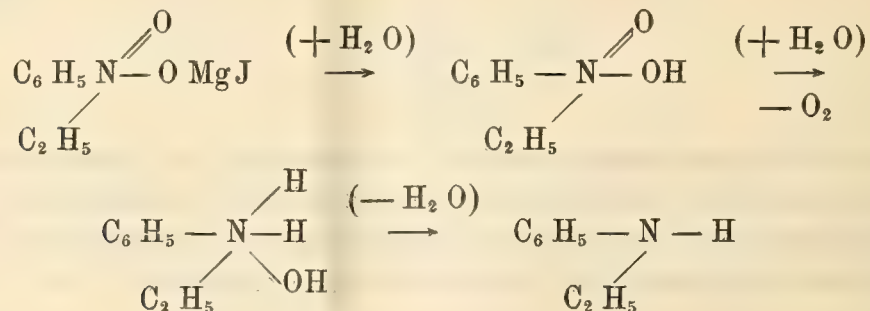
$$Cl . H_2N\begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix} + HNO_2 = C_6H_5N_2Cl + C_2H_5OH + H_2O$$

([1]) Berichte 7, 218.

Queste ricerche mi hanno condotto finora dunque a stabilire due termini, uno iniziale e l'altro finale della reazione: il primo è il prodotto d'addizione dell'ioduro di magnesioetile ad un solo atomo d'ossigeno della nitrobenzina:

$$C_6H_5 - N(=O)(-O\,MgJ)(-C_2H_5)$$

il secondo è l'etilanilina formatasi come prodotto principale per azione dell'acqua su questo composto.

Per quale successione di reazioni si passi da un prodotto all'altro verrà chiarito in altro lavoro. Per ora possiamo rappresentare questo passaggio schematicamente a questo modo:

$$C_6H_5N(=O)(-O\,MgJ)(-C_2H_5) \xrightarrow{(+H_2O)} C_6H_5 - N(=O)(-OH)(-C_2H_5) \xrightarrow[-O_2]{(+H_2O)}$$

$$C_6H_5 - N(-H)(-H)(-OH)(-C_2H_5) \xrightarrow{(-H_2O)} C_6H_5 - N(-H)(-C_2H_5)$$

Fisiologia. — *Influenza della depressione barometrica sulla tensione parziale dell'anidride carbonica e dell'ossigeno negli alveoli polmonari* (¹). Nota del Dott. A. Aggazzotti, presentata dal Socio A. Mosso.

In una precedente Nota (²) abbiamo veduto come si modifichi la composizione dell'aria negli alveoli polmonari, quando diminuisce la pressione barometrica; esposti sommariamente i risultati delle analisi in due tavole, ora esaminiamo meglio quei dati dandone una rappresentazione col metodo grafico, che ne faciliti lo studio.

Tensione parziale del CO_2.

Abbiamo veduto che quanto più diminuisce la pressione barometrica, tanto più aumenta nell'aria degli alveoli la percentuale del CO_2; la tensione

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto fisiologico della R. Università di Torino.

(²) A. Aggazzotti, Rendiconti R. Accademia dei Lincei, 19 giugno 1904, pag. 732.

parziale del CO_2 tuttavia tende un po' a diminuire come si vede nella colonna corrispondente della tavola II nella nota suddetta. Il valore della pressione parziale del CO_2 è più piccolo del normale, anche quando l'eliminazione di detto gas è assai forte, arrivando al 9 % nell'aria di riserva.

Quando l'aria che noi respiriamo diventa sempre più rarefatta, la tensione parziale del CO_2 non si abbassa in modo uniforme e progressivamente col progredire della rarefazione, ma presenta certe oscillazioni costanti, le quali dipendono dalle modificazioni nell'eliminazione del CO_2 prodotte dalla depressione barometrica.

La tensione parziale dell'anidride carbonica si abbassa rapidamente di 6 o 10 mm. di Hg quando la pressione barometrica comincia a diminuire, e continuando la rarefazione essa torna ad aumentare avvicinandosi ai valori normali senza mai raggiungerli, mantenendosi press'a poco costante fino alla pressione di 480 mm. circa. Se la rarefazione aumenta ancora, la tensione parziale torna a diminuire e assai rapidamente.

Per meglio mettere in evidenza queste diverse fasi della tensione parziale del CO_2 negli alveoli polmonari, in base alle medie delle esperienze descritte nell'altra Nota, ho segnato nella fig. 1 la curva delle variazioni della tensione parziale del CO_2 nell'aria rarefatta. Le ordinate corrispondono alla tensione parziale del CO_2 e le ascisse alla pressione barometrica.

La linea A segna la variazione che presenterebbe la tensione parziale del CO_2, se la sua percentuale negli alveoli, cioè la sua eliminazione dal sangue rimanesse costante anche nell'aria rarefatta. In condizioni ordinarie, quando io sono in perfetto riposo, l'aria di riserva contiene al mattino 5,97 % di CO_2 che alla pressione media di Torino di 750 mm. corrisponde ad una tensione parziale di mm. 44,77: alla pressione di 350 mm. essa sarebbe di mm. 20,89: alle pressioni intermedie i valori sono segnati nella curva. Nella curva B è raffigurato come cambia effettivamente la tensione parziale del CO_2, quando per effetto della depressione barometrica varia la quantità eliminata del CO_2.

La curva B si può dividere in quattro fasi: la prima corrisponde all'inizio della rarefazione e va fino alla pressione di 650 mm., in essa si nota la rapida diminuzione della tensione da 44 mm. a 39 mm,, fra questi limiti di pressione la percentuale del CO_2 nell'aria di riserva diminuisce: perciò la sua tensione parziale dovrà per due cause diventare minore, sia perchè diminuisce l'acido carbonico eliminato nell'unità di tempo, sia per effetto della diminuzione di pressione nell'aria inspirata per sè stessa. Quando, come effetto della depressione barometrica, incomincia un'eliminazione maggiore del normale di CO_2, noi abbiamo la seconda fase con un rapido innalzamento della tensione parziale fino a raggiungere quasi i valori normali; infatti l'acido carbonico eliminato in più tende a neutralizzare la diminuzione della tensione

parziale dipendente dalla rarefazione dell'aria inspirata. Giunti alla pressione di 600 mm. la quantità di CO_2 eliminato oltre il normale diventa un po' minore e si mantiene proporzionale alla pressione in modo che la tensione parziale rimane quasi costante a 42-43 mm. Però quando la rarefazione va oltre i 500 mm., l'acido carbonico nell'aria di riserva più lentamente, e

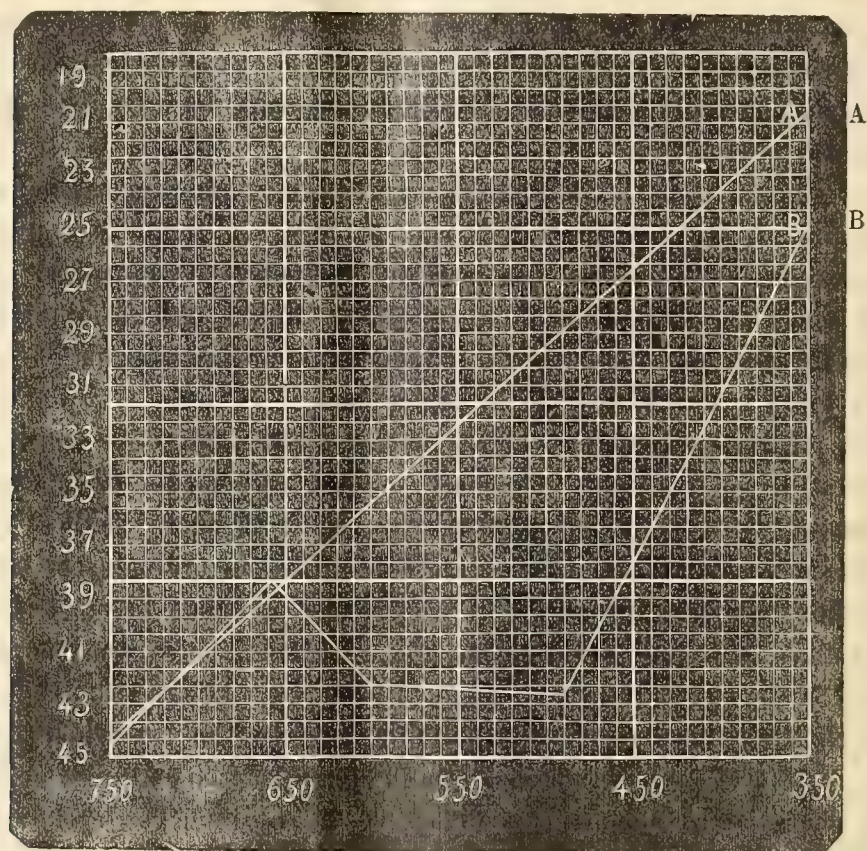



Fig. 1. — Analisi dell'aria di riserva nei polmoni del dott. Aggazzotti. Tensione parziale del CO_2 segnata sulle ordinate. — Pressione barometrica segnata sulle ascisse.

vediamo nella quarta fase della curva una rapida diminuzione della tensione parziale del CO_2.

Col metodo adoperato in queste ricerche, siccome non si determina la quantità assoluta di CO_2 eliminata in un determinato tempo, ma si misura solo la quantità di CO_2 contenuta negli alveoli polmonari, bisogna tener calcolo della ventilazione dei polmoni. Le osservazioni fatte sulla temperatura rettale in due spedizioni di molte persone che si fermarono nella Capanna Regina Margherita [1], mostrarono che a quell'altezza le condizioni

[1] A Mosso, *Fisiologia dell'uomo sulle Alpi*, pag. 281.

del ricambio materiale sono mutate. Anche nelle persone più robuste si osservò in tutte un leggero aumento della temperatura. Questa leggera reazione febbrile che deve considerarsi come un fatto costante, aggiunge valore alle ricerche fatte nella camera pneumatica malgrado gli inconvenienti che possa presentare il metodo che si seguì nelle presenti indagini.

Riferisco alcune esperienze che feci in proposito. Per misurare il volume d'aria che respiravo mi sono valso dello stesso metodo del contatore descritto dal prof. A. Mosso a pagina 49 del suo libro ora citato. Una maschera di guttaperca modellata sulla mia faccia veniva applicata con mastice da vetrai in modo che aderisse ermeticamente alla pelle; dalla parte anteriore della maschera parte un tubo che biforcatosi termina in due valvole di Müller, l'una o l'altra di queste valvole, secondo che volevo misurare l'aria inspirata o l'espirata, veniva congiunta con un altro tubo al contatore ad acqua della fabbrica Riedinger. La resistenza delle valvole e del contatore era minima e trascurabile, non superando 4 a 5 mm. d'acqua.

Lo scopo delle tre prime esperienze fu di vedere su di me stesso, come variava la composizione dell'aria di riserva quando modificavo la ventilazione polmonare.

1ª ESPERIENZA.

29-VI-1904. Pressione barometrica 743 mm. Temperatura 23°,5. Ore 8,30. Respirando normalmente con una frequenza di 11 movimenti respiratorî al minuto, se prendevo un campione dell'ultima parte dell'aria di riserva, trovavo 5,252 °|₀ di CO_2 e 15,238 °|₀ di O_2. Dopo cinque minuti che respiravo profondamente e con una frequenza di 23-25 atti respiratorî al minuto, trovai che l'aria di riserva, presa nello stesso modo, conteneva 3,5864 °|₀ di CO_2 e 18,392 °|₀ di O_2: è diminuito il CO_2, è invece aumentato l'ossigeno. In 5 minuti avevo respirato litri 86,94 d'aria, perciò la profondità di ogni atto respiratorio era di l. 0,756.

2ª ESPERIENZA.

29-VI-1904. Pressione barometrica 743. mm. Temperatura 24.° Ore 16. Respiro normalmente, frequenza 12 al minuto, nell'aria alveolare si trova 5,415 °|₀ di CO_2 e 15,833 °|₀ di O_2. Dopo cinque minuti che respiravo profondamente con una frequenza di 13, movimenti al minuto, l'aria di riserva contiene 4,024 °|₀ di CO_2 e 17,607 °|₀ di O_2. In cinque minuti ho respirato litri 87,242 di aria, la profondità di ogni atto respiratorio è di l. 1,342. Come nell'altra esperienza è diminuito l'acido carbonico ed aumentato l'ossigeno.

Un rallentamento nella frequenza dei moti respiratorî produce l'effetto contrario.

3ª ESPERIENZA.

2-VII-1904. Ore 9. Pressione barometrica 743. mm. Temperatura 21°,5. Respiro normalmente con una frequenza di 11 movimenti respiratorî al minuto; in cinque minuti respiro litri 33,919, perciò la profondità di ogni atto respiratorio è di l. 0,616; l'aria di riserva contiene 5,685 °|₀ di CO_2 e 15,417 di O_2. Con una respirazione assai più lenta di 6 movimenti respiratorî al minuto, in 5 minuti respiro l. 29,862, la profondità di ogni atto respiratorio è di l. 0,995. L'aria di riserva contiene 6,045 °|₀ di CO_2 e 14,393 di ossigeno.

Noi non possiamo anche volontariamente respirare una quantità d'aria molto minore del normale, perchè se diminuiamo la frequenza del respiro, aumenta involontariamente la sua profondità.

Sebbene possano sembrare superflue queste determinazioni, vedremo che non sono del tutto inutili quando metteremo a raffronto i valori delle analisi dell'aria di riserva coi mutamenti che succedono nella ventilazione polmonare sotto le pressioni barometriche corrispondenti.

Feci sopra me stesso altre due esperienze misurando l'aria inspirata in perfetto riposo e stando seduto, durante 15 minuti, prima di fare la rarefazione, e nell'aria rarefatta a diversi gradi; per vedere se variava la ventilazione polmonare.

28-VI-1904. Incomincio con fare due determinazioni dell'aria di riserva sullo stato normale.

Ore 9,40. Pressione 743. Temperatura 23°.

In 15 minuti respiro litri 100,724. Frequenza del respiro da 11 a 12.

Ore 10. Pressione 743 mm. Temperatura 23°.

In 15 minuti respiro litri 100,976. Frequenza del respiro da 11 a $11\frac{2}{1}$.

Nell'aria rarefatta faccio tre determinazioni.

Ore 10,55. Pressione 643 mm. Temperatura 25°.

In 15 minuti, respiro litri 105,739. Frequenza del respiro da 11 a $11\frac{2}{1}$.

Ore 11,25. Pressione 543 mm. Temp. 25,°5.

In 15 minuti respiro litri 106,898. Frequenza da 11 a 12

Ore 11,45. Pressione 443 mm. Temp. 25.°

In 15 minuti respiro litri 113,299. Frequenza 11-12.

Nell'aria rarefatta in me aumenta il volume d'aria inspirata, specialmente quando la rarefazione supera i 543 mm. di pressione.

1-VII-1904. Faccio prima due determinazioni dell'aria di riserva nello stato normale.

Ore 9,15. Pressione 741. Temp. 24°.

In 15 minuti respiro litri 97,221; frequenza 11. Profondità del respiro l. 0,5892.

Ore 9,35. Pressione 741. Temp. 24°.

In 15 minuti respiro litri 97,599: frequenza $10\frac{1}{2}$-11. Profondità del respiro l. 0,5915.

Nell'aria rarefatta.

Ore 10,15. Pressione 641. Temp. 25°.

In 15 minuti respiro litri 107,074: frequenza 11 $\frac{1}{2}$-11. Profondità del respiro litri 0,6489.

Ore 10,37. Pressione 541. Temp, 25°.

In 15 minuti respiro litri 106,671: frequenza 10-$10\frac{1}{2}$. Profondità del respiro litri 0,677.

Ore 10,45. Pressione 441. Temp. 25,°5.

In 15 minuti respiro litri 123,076: frequenza $10\frac{1}{2}$-11. Profondità del respiro litri 0,7439.

Anche in questa esperienza si vede un aumento della ventilazione polmonare nell'aria rarefatta, il quale diventa più forte quando la pressione barometrica è di 441 mm.

Se malgrado una ventilazione maggiore dei polmoni, non si produsse una diminuzione del CO_2 ma vi fu anzi un aumento nella quantità dell'anidride carbonica emessa, dobbiamo ritenere che nell'aria rarefatta aumenta l'eliminazione del CO_2 e dobbiamo trovare un altra spiegazione che non sia

quella di un aumentato lavoro per i mutamenti nella frequenza e profondità del respiro.

Tensione parziale dell'ossigeno.

La tensione parziale di questo gas presenta nell'aria degli alveoli un decorso corrispondente a quello del CO_2 come si vede nella fig. 2. Due sono i fattori che producono un abbassamento nella tensione dell'ossigeno, il primo è la diminuzione della pressione barometrica che produce la sua rarefazione, il secondo è il consumo maggiore di questo gas che si produce nell'organismo quando diminuisce la pressione barometrica.

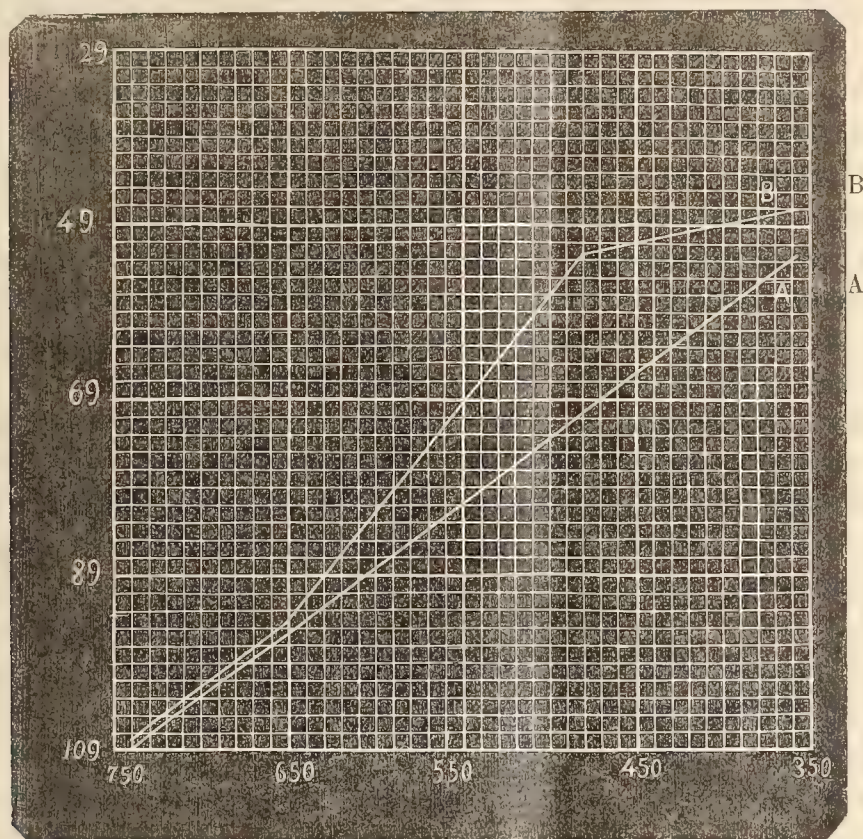



Fig. 2. — Tensione parziale dell'ossigeno: analisi dell'aria di riserva nei polmoni del dott. Aggazzotti. La pressione barometrica è segnata sull'ascissa. La tensione parziale dell'ossigeno sulle ordinate.

Per meglio comprendere quanta parte spetta all'uno e quanta all'altro di questi due fattori, nella fig. 2 ho rappresentato colla linea A la progressiva diminuzione che subirebbe la tensione parziale dell'O_2 negli alveoli per effetto della rarefazione, se la quantità di O_2 assorbito dal sangue rimanesse la stessa, cioè se la percentuale dell'O_2 negli alveoli polmonari rimanesse 14,717 % che è la media dei valori trovati su di me alla pressione normale in Torino che è di 740 mm.

Nella curva *B*, sono raffigurati i valori medi nella tensione parziale dell'O_2 trovati nelle nostre esperienze a diversi gradi di rarefazione.

Dal confronto delle due curve risulta che fino alla pressione di 645 mm. la diminuzione nella tensione parziale dell'ossigeno negli alveoli dipende esclusivamente dalla diminuzione di tensione dell'ossigeno nell'aria inspirata, e che perciò il suo consumo rimane normale e costante; ma che a depressioni più forti fra 645 e 480 mm. la diminuzione nella tensione dell'ossigeno negli alveoli, diventa molto più forte e le due curve si allontanano. Dopo 480 mm. di pressione, il consumo dell'ossigeno diventa minore e le due curve si riavvicinano. In altre parole abbiamo che fra la pressione di 750 e 650 mm. la tensione dell'ossigeno negli alveoli diminuisce di 16 mm. di Hg; fra la pressione di 650 e 550 mm. la diminuzione è di 26 mm., e fra 550 e 450 mm. essa è di 18 mm. di Hg. Vedremo in seguito come possano interpretarsi queste oscillazioni nella tensione dell'ossigeno: per ora basta osservare come esse dipendano dalle variazioni nella quantità di O_2 assorbito a diversi gradi di rarefazione dell'aria.

Il valore minimo trovato è di 46,331 mm. e corrisponde alla minima pressione di 358 mm. a cui si è arrivati nelle nostre esperienze. Secondo Loewy invece esisterebbe un valore minimo che comparirebbe molto prima e a rarefazioni più o meno forti secondo il modo di respirare.

Questo valore minimo trovato da Loewy oscilla fra 35 e 45 mm. e in certe sue esperienze fu raggiunto già alla pressione di 473 mm. Tale limite secondo l'autore non può essere rimosso, nè per un più forte abbassamento di pressione, nè per un maggiore bisogno di ossigeno da parte dell'organismo, come succede per esempio durante il lavoro.

Nelle nostre esperienze non fu mai raggiunto un valore così basso di 35 mm.: ma data l'inclinazione della curva, si può supporre che si sarebbe arrivati a pressioni minori di 330 mm.

Nella fig. 2 vediamo che la deficienza dell'ossigeno nell'aria di riserva comincia a divenir più forte dopo superata la depressione barometrica di 450 mm. che corrisponde presso a poco all'altezza del Monte Rosa. Prima vi era una provvista relativamente maggiore di ossigeno nei polmoni, sebbene fosse più grande la quantità eliminata di anidride carbonica.

La maggior parte dei ricercatori che studiarono il ricambio respiratorio quando la pressione restando normale, diminuiva la tensione parziale dell'ossigeno nell'aria inspirata, trovarono una diminuzione dell'O_2 consumato, mentre il CO_2 eliminato rimaneva costante.

Solo Loewy trovò che diminuendo la tensione parziale dell'ossigeno a 40,45 mm. Hg, il che corrisponde ad una percentuale del 10 % o a 450 mm. di pressione, incominciano a manifestarsi delle alterazioni nel chimismo respiratorio: queste alterazioni consistono in un aumento del CO_2 eliminato e dell'O_2 consumato.

Però il volume dell'aria respirata si accresceva talmente quando la tensione parziale dell'O_2 arrivava a questo limite, che Loewy conclude che la produzione del CO_2 rimane costante, mentre il consumo dell'O_2 è proporzionalmente minore al normale.

Recentemente Tissot [1] studiando pure l'azione che la diminuzione di tensione dell'O_2. ha sull'organismo arrivò a queste conclusioni: che le combustioni intraorganiche non si modificano; la ventilazione polmonare non incomincia a subire un aumento che allorquando la percentuale dell'O_2 nell'aria inspirata scende sotto 11 % (che corrisponde a 5,000 metri di attitudine); che la quantità di O_2 assorbita non subisce che delle variazioni insignificanti dovute all' aumento della ventilazione polmonare le quali si manifestano solo allorquando la percentuale di O_2 nell'aria inspirata è discesa a 9,5 % (che corriponde a 6,500 metri di altitudine). Le quantità di CO_2 eliminato resta invariabile quando l'ossigeno nell'aria inspirata è maggiore dell' 11 % = 398 mm. Al di sotto di questo limite esso aumenta in modo notevole per l'accrescimento della ventilazione polmonare.

Le alterazioni nel chimismo respiratorio incomincierebbero, secondo Loewy e Tissot, solo quando la percentuale dell'O_2 nell'aria inspirata è del 9 o 10 %; ciò che corrisponde ad una pressione barometrica di 325 o 362 mm. di Hg: a queste pressioni la percentuale del CO_2 nell'aria di riserva è già arrivata al suo massimo valore e incomincia a diminuire; così pure il consumo dell'ossigeno oltre questo limite diviene minore.

Resta perciò dimostrato che le alterazioni riscontrate nell'aria alveolare durante la rarefazione dipendono dalla diminuita pressione e non dalla diminuita tensione parziale dell'ossigeno inspirato e nemmeno dall'alterata meccanica respiratoria.

Le esperienze fatte dal prof. A. Mosso [2] nelle quali mantenendo costante la tensione dell'ossigeno pure esistevano dei gravi disturbi nelle scimmie che si addormentavano ed avevano un respiro più lento, provano che qui studiamo dei fenomeni molto complessi dei quali non è ancora possibile dare una spiegazione senza l'aiuto di ulteriori ricerche.

CONCLUSIONI.

I risultati delle nostre ricerche si possono riassumere in queste conclusioni:

1. Quanto più diminuisce la pressione barometrica, tanto più aumenta nell'aria degli alveoli la percentuale del CO_2

(1) *La respiration dans une atmosphère dont l'oxygène est considérablement raréfié* etc. Compt. Rend. de la Soc. de Biologie. Séance 24 Mai 1904.

(2) A. Mosso, *La diminuita tensione dell'ossigeno non basta per spiegare il sonno ed altri fenomeni che producons nelle forti depressioni barometriche.* Rendiconti R. Accademia dei Lincei, 19 giugno 1904.

2. Questo aumento dell'anidride carbonica negli alveoli polmonari non dipende da una ventilazione minore, chè anzi la depressione barometrica produce in me una ventilazione polmonare maggiore del normale.

3. La tensione parziale dell'acido carbonico nell'aria di riserva durante la rarefazione è sempre inferiore al normale, anche quando la sua eliminazione è massima. Essa presenta delle oscillazioni che dipendono dalla quantità di CO_2 eliminata nei diversi gradi di rarefazione dell'aria.

4. La tensione parziale dell'ossigeno diminuisce gradatamente col progredire della rarefazione dell'aria; ma l'abbassamento è più rapido fra 650 mm. e 450 mm. perchè in questi limiti succede il maggior consumo di ossigeno per effetto della depressione barometrica.

PERSONALE ACCADEMICO

Pervenne all'Accademia la dolorosa notizia della morte del Socio nazionale prof. Emilio Villari, mancato ai vivi il 19 agosto 1904; apparteneva il defunto all'Accademia sino dal 15 giugno 1880.

V. C.

// RENDICONTI
DELLE SEDUTE
DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI
pervenute all'Accademia sino al 4 settembre 1904.

Fisica. — *Di alcuni fenomeni osservati nell'aria ionizzata da corpi radioattivi.* Nota del Socio Augusto Righi.

1. Ho descritto or non è molto (¹) una piccolissima bilancia di torsione a filo di quarzo, particolarmente adatta per esperienze di radioattività, e la cui sensibilità è tale, da poterne ottenere notevoli deviazioni anche per opera di pochi grammi di un sale d'uranio o di altro corpo di mediocre radioattività.

Nel corso delle prove fatte con questo delicato strumento ebbi ad osservare il fatto seguente. Messo il conduttore fisso (piccolissima sfera metallica sostenuta da un isolatore) in permanente comunicazione col polo isolato d'una pila secca o di una batteria di piccoli accumulatori, e avvicinato all'apparecchio un corpo radioattivo, il conduttore mobile (costituito da un frammento di sottilissimo specchio, utilizzato anche per la lettura delle deviazioni col metodo ottico), che naturalmente, caricatosi toccando il conduttore fisso, è da questo respinto, torna a poco a poco verso la sua posizione di equilibrio, ed anzi finisce coll'essere attratto; dopo di che esso è di nuovo respinto vivamente, e ripete indefinitivamente lo stesso giuoco.

Questo movimento periodico, il cui periodo comprende due fasi, e cioè quella durante la quale la deviazione diminuisce fino a zero, dapprima lentamente e alla fine in modo di più in più rapido, e quella costituita dal brusco riprodursi della deviazione immediatamente dopo il reciproco contatto fra i due conduttori, è un fenomeno che sembra naturalissimo a chi, consi-

(¹) Rend. della R. Accad. di Bologna, 29 maggio 1904.

derandolo in modo superficiale, tiene conto soltanto dello scaricarsi del conduttore mobile in seguito alla ionizzazione dell' aria prodotta dal corpo radioattivo. Ma se lo si considera un poco attentamente, il fenomeno descritto appare meno semplice e meno facile a spiegarsi.

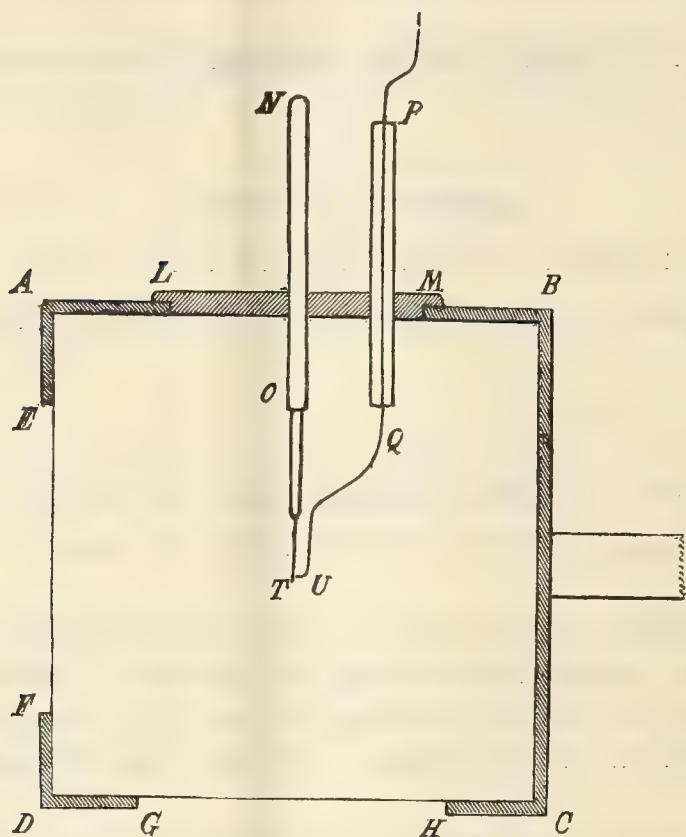



Fig. 1.

Accadrà, per esempio, di ragionare come segue. Poichè i raggi di Becquerel ionizzano l' aria, si stabilisce una corrente costante di elettricità fra il conduttore fisso e le pareti (foderate di reticella metallica) della cassa che racchiude l' istrumento. Il piccolo conduttore mobile tenderà dunque ad assumere un potenziale intermedio fra quello delle pareti (che è zero) e quello del conduttore fisso, ed anzi un potenziale assai poco inferiore a quello di quest' ultimo, cosicchè mal si comprende il fatto osservato. Oppure qualcuno potrà ragionare in quest' altra maniera, che in fondo è equivalente. Mentre il conduttore mobile tende a cedere la propria carica alle pareti attraverso l' aria ionizzata, il suo potenziale non può diminuire che assai poco, e ciò in causa della vicinanza del conduttore fisso, dal quale è rifornito continuamente di nuova elettricità, che ad esso arriva in grazia della conducibilità assunta dall' aria.

In che pecchino questi ragionamenti si vedrà nel corso di questa Nota.

2. Al fenomeno descritto si può dare intanto una forma più comoda, modificando leggermente un elettroscopio a foglia d'oro, descritto esso pure nella Nota citata.

Una scatola parallelepipeda, che ha quattro faccie AB, BC, CD, DA, (fig. 1) in ottone e le altre due ABCD in vetro foderate di reticella metallica, contiene l'aria, che i corpi radioattivi dovranno ionizzare. A facilitare l'ingresso dei raggi attivi, due delle pareti AB, DC, hanno finestre circolari EF, GH chiuse da una sottile foglia d'alluminio. Un'apertura circolare LM trovasi pure nella faccia superiore AB, ed è chiusa da un disco metallico, attraverso al quale passano, un'asticella metallica NO, ed un tubetto di vetro PQ contenente un filo metallico.

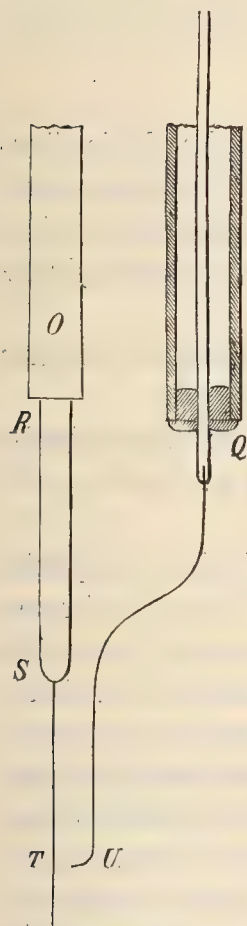



Fig. 2.

La fig. 2 mostra, circa in grandezza doppia del vero, le estremità inferiori di questi ultimi. L'asta metallica O porta un isolatore RS (quarzo fuso, solfo o ambra) cui è attaccata un'esilissima foglia d'oro ST, larga appena qualche decimo di millimetro; il filo che esce dal tubetto Q si prolunga con una striscia di sottilissima lamina metallica QU (rame argentato) larga circa un millimetro, tagliata in punta all'estremità U, e piegata come mostra la figura. La forma di punta acuta diretta orizzontalmente fa sì, che la fogliolina d'oro non aderisca al conduttore QU, quando è da esso attratta.

Mettendo il conduttore PU (fig. 1) in permanente comunicazione col polo isolato d'una pila, la fogliolina T è attratta da U e poi respinta. Avvicinando un corpo radioattivo, la fogliolina si abbassa, giunge a toccare U, e poi è nuovamente respinta e così di seguito.

Il fenomeno, come si vede, è identico a quello descritto prima; ma l'apparecchio della fig. 1, benchè assai meno sensibile, è più comodo della piccola bilancia di torsione, e meglio si presta a speciali esperienze.

3. L'apparecchio descritto costituisce un elettroscopio assai sensibile e comodo per dimostrare e paragonare la radioattività di varie sostanze, e che si presta a misure. L'intensità della radiazione, che penetra nella scatola, si può considerare come proporzionale al numero di contatti che compie la foglia in un tempo fisso e determinato, o come inversamente proporzionale alla durata d'ognuna delle sue oscillazioni.

Ecco alcuni numeri per dare idea della sensibilità del nuovo strumento.

	Durata d'ogni oscillazione della foglia d'oro
Disco d'ossido d'uranio di 6 c. di diametro (ottenuto comprimendo fortemente l'ossido in polvere entro uno stampo), posto presso la finestra EF della fig. 1	5,5 secondi
Un pezzo di pachblenda della grossezza di un uovo collocato nella stessa posizione	3 »
15 milligrammi di bromuro di radio, posto a un metro di distanza dalla finestra EF	13 »
Idem alla distanza di 60 c.	5 »
Idem » » » 40 c.	1,9 »
Idem » » » 20 c.	0,5 »

A distanze minori di 20 centimetri le oscillazioni della foglia d'oro divengono così rapide, da non poterle più contare, ed anche da compromettere la sua integrità. L'altezza, a cui salisce la foglia d'oro, quando è respinta dal conduttore elettrizzato, è naturalmente tanto più piccola, quanto più rapide sono le sue oscillazioni.

L'esperienza seguente, ripetuta più volte con costante risultato, conferma l'ammessa proporzionalità.

Posseggo 15 mgr. di bromuro di sodio in una capsuletta d'ebanite chiusa da una mica sottile, ed altri 5 mgr. dell'identico sale montato nella stessa maniera.

Messa la prima capsuletta colla mica voltata all'ingiù sulla piastra superiore AB della cassetta fig. 1, i raggi emessi dai 15 mgr. entravano nell'istrumento attraversando la detta piastra, che è d'ottone e grossa circa 2 mm., e facevano battere la foglia d'oro contro il conduttore elettrizzato una volta ogni 4,2 secondi. Sostituita alla prima la seconda capsuletta (5 mgr.), l'intervallo costante fra i successivi contatti divenne esattamente triplo, cioè 12,6 secondi. La durata d'ogni periodo del movimento della foglia è dunque inversamente proporzionale alla quantità di corpo radioattivo adoperata. Si noti che le cavità, entro le quali trovansi imprigionate le due piccole partite di bromuro di radio, hanno tal forma e dimensione, che i granelli di questa sostanza si distendono in un unico strato; per cui i 15 mgr. presentano una superficie tripla di quella presentata dai 5 mgr.

Per maggior precisione misuravo col cronometro il tempo impiegato dalla foglia d'oro per compiere 20 dei suoi periodi.

4. Venendo ora alla questione posta alla fine del n. 1, ecco come, secondo me, essa può essere risolta.

Una gaz ionizzato non si può assimilare ad un conduttore metallico.

È noto, in particolare, che, sotto certe condizioni, l'intensità della corrente che attraversa un gaz ionizzato cresce, anzichè diminuire, allorchè si allontanano l'uno dall'altro i due elettrodi (1). È tenendo conto di questo

(1) Per la prima osservazione di questo fatto veggasi: Mem. delle R. Accademia di Bologna, 5ª serie, t. VI, pag. 252 (1896).

fatto, la cui interpretazione semplice e nota è basata sulla circostanza, che coll'allontanare l'uno dall'altro i due elettrodi si aumenta il numero dei ioni, i quali col loro movimento effettuano il trasporto dell'elettricità, che si spiega, a mio avviso, lo scaricarsi della foglia d'oro nell'apparecchio della fig. 1. Appunto perchè la foglia T è più vicina col conduttore elettrizzato U che alle pareti della scatola ABCD, è maggiore la quantità di elettricità trasportata dai ioni fra la foglia e la scatola, di quella trasportata nello stesso tempo fra la foglia e il conduttore carico.

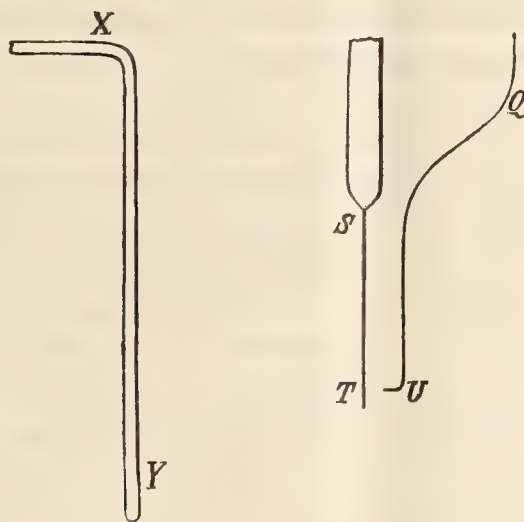



Fig. 3.

Alla nota esperienza, dimostrante come varî la corrente al variare della distanza fra gli elettrodi, ho dato la forma seguente, che più la avvicina al caso della fig. 1.

Due dischi d'ottone di 13 c. di diametro isolati e paralleli comunicano rispettivamente colle due coppie di quadranti di un elettrometro il cui ago è carico permanentemente. Fra i detti dischi può spostarsene un terzo assai più piccolo mantenuto ad un potenziale positivo di 160 volta. Accostando i 15 mgr. di bromuro di radio l'elettrometro non devia affatto, se il disco carico è equidistante dagli altri due. Se invece è collocato assai vicino ad uno dei dischi isolati, si ha una deviazione di tal senso, da indicare, che è maggiore la quantità di elettricità passata dal disco carico a quello isolato che gli è più lontano, di quella passata al più vicino. Per questa esperienza occorre una sufficiente simmetria nell'elettrometro, il quale non deve mostrare nessuna deviazione quando si elettrizzino i quattro quadranti ad un medesimo potenziale.

5. L'esperienza seguente serve di controprova alla spiegazione data. Entro la scatola della fig. 1, è ora collocato un filo di rame verticale XY (fig. 3) comunicante colla scatola stessa e col suolo, situato nel piano ver-

ticale passante pel conduttore elettrizzato QU e per la foglia d'oro ST, e dalla stessa parte di questa.

La distanza *d* fra il filo XY e la foglia ST può variarsi a piacere. L'aria è ionizzata, come nella penultima esperienza del n. 3, dai soliti 15 mgr. di bromuro di radio posti sulla parete superiore della scatola, oppure dal disco d'ossido d'uranio posto contro la finestra EF (fig. 1) cioè a sinistra del filo XY (fig. 3).

È chiaro che, se la data spiegazione è esatta, la rapidità con cui si scarica la foglia ST deve diminuire e finire per anullarsi allorchè si diminuisce la distanza *d* fra XY ed ST. Ecco appunto il risultato di due serie di misure che confermano la previsione.

Distanza *d*	Durata di ogni oscillazione della foglia d'oro	
	Ionizzazione prodotta dal radio	Ionizzazione prodotta dall'ossido di uranio
5 cent.	2,3 secondi	5,5 secondi
4 »	3 »	5,5 »
3 »	4 »	6 »
2 »	6,7 »	7,2 »
1 »	17 »	15 »
0,5 »	grandissima	33 »

Se il filo XY, pur rimanendo nel piano della foglia d'oro ST e del conduttore carico QU, è collocato dalla parte di questo, esso sembra manifestare una debole azione contraria a quella, che ha nel caso precedente.

Se poi il filo XY è alquanto fuori dal detto piano, esso agisce poco efficacemente e nel senso stesso che nel primo caso. Se infine, tenuta fissa la disposizione della fig. 3, si mette il filo non isolato XY assai vicino alla foglia ST, e da questa si allontana alquanto il conduttore elettrizzato QU, si osservano i seguenti fenomeni, la cui spiegazione è ovvia.

Se XY, ST e QU sono nel medesimo piano la fogliolina non si muove, ma se QU esce dal piano XY ed ST, e meglio ancora se viene a collocarsi lateralmente al sistema XY, ST, si vede che la fogliolina è respinta dal filo XY, dopo di che lentamente ricade sino a toccarlo, per ripetere indefinitivamente gli stessi movimenti.

Farò notare infine, che probabilmente i fenomeni descritti si compiono, quantunque con estrema lentezza, anche senza l'intervento di corpi radioattivi, e quindi in virtù della leggera ionizzazione naturalmente posseduta dall'aria. Così ho constatato, che la fogliolina della fig. 1 lentamente si

abbassa sino a toccare il conduttore elettrizzato, dal quale poi è nuovamente respinta, anche senza la presenza di verun corpo radioattivo. Però in tal caso trascorrono parecchi minuti primi fra due contatti successivi della foglia col conduttore elettrizzato.

6. Nel corso delle descritte esperienze mi sono accorto di una certa dissimetria nel comportamento dell'apparecchio fig. 1, la quale mi sembra provenire da ciò, che la formazione dei nuovi ioni nell'aria attraversata dai raggi di Becquerel, deve essere di più in più scarsa lungo il percorso dei raggi stessi in causa dell'assorbimento prodotto dall'aria. Così, per esempio, se un corpo radioattivo è posto contro la finestra EF (fig. 1) si formeranno più ioni nell'unità di volume ed in un dato tempo presso EF che verso BC. E poichè i movimenti della foglia d'oro T sono un effetto differenziale proveniente dalle due correnti simultanee di elettricità fra essa e le pareti, e fra essa e il conduttore elettrizzato, così si comprende come gli effetti osservati possano, a parità di altre circostanze, variare colla posizione relativa del corpo radioattivo e del sistema elettrizzato.

Ho effettivamente constatata in molte maniere questa azione dissimetrica, ed eccone alcuni esempi.

a) Se invece di mettere un corpo radioattivo, per esempio il solito disco di ossido di uranio, davanti ad EF, lo si colloca sotto GH, l'effetto osservato è assai minore.

b) Si faccia girare di 180° il disco LM (fig. 1), in modo che il conduttore elettrizzato venga a collocarsi fra la finestra EF e la foglia d'oro. Gli effetti che si ottengono in tali condizioni sono minori, cioè il movimento della foglia ha un periodo più lungo di quello che aveva, quando le varie parti dell'apparecchio si trovavano disposte come nella fig. 1.

Indicando con A le durate d'oscillazione della foglia in quest'ultimo caso, e con B quelle osservate dopo la rotazione di 180° impressa al disco LM, ecco alcuni risultati:

	A	B
15 mgr. di bromuro di radio posto a 60 cent. della finestra EF.	6 secondi	11 secondi
Disco di ossido d'uranio posto presso EF	7 »	147 »
Pezzo di pechblenda.	3 »	68 »

Come si vede, l'effetto del cambiamento di disposizione è di gran lunga più grande pei corpi poco radioattivi collocati presso la finestra EF, che pel radio posto lontano.

c) Rappresenti ABB'A' nella fig. 4 l'apparecchio della fig. 1 visto dall'alto, e siano i tre cerchi distinti colle cifre 1, 2, 3, tre successive posizioni date alla scatoletta, contenente i 15 mgr. di bromuro di radio, collocata sulla piastra metallica superiore ABB'A' dello strumento.

Le tre posizioni 1, 2, 3, sono equidistanti dalla foglia d'oro, e in qualunque di esse si ponga il corpo radioattivo, i raggi che esso emette devono attraversare un egual spessore di metallo prima di giungere a ionizzare l'aria contenuta nella scatola. Tuttavia l'effetto che si osserva, non è nei tre casi di ugual intensità. Per esempio, col radio nella posizione 1 ho osservato, che il movimento della foglia d'oro aveva un periodo di 3 secondi, nella

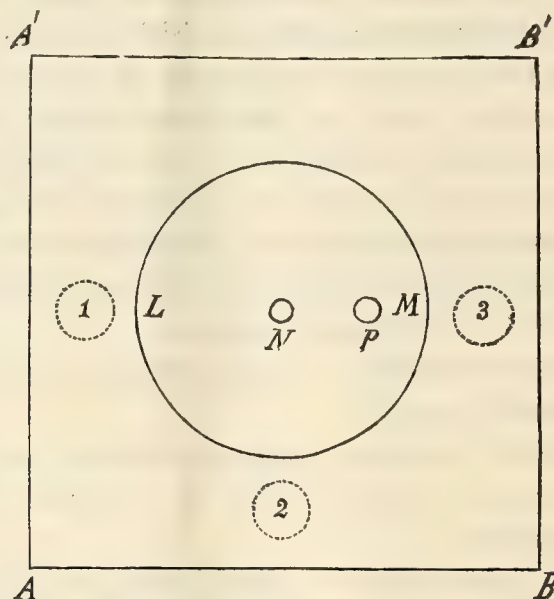



Fig. 4.

posizione 2 un periodo di 4 secondi, e nella posizione 3 un periodo di 6 secondi.

Mi sarebbe facile aggiungere altri esempi; ma questi sono sufficienti per far comprendere come negli studi sulla ionizzazione prodotta da radiazioni, non sempre sia lecito il non dar importanza, come si è fatto finora, alla posizione occupata dai corpi elettrizzati relativamente al verso e alla direzione dei raggi ionizzanti.

Zoologia. — *Ricerche sulla riproduzione dei Flagellati.* - I. *Processo di divisione delle Joenie e forme affini.* Nota preliminare del Socio B. Grassi e della dott. A. Foà.

Le nuove ricerche sui Protozoi hanno recato alla scienza un contributo interessantissimo non solo dal lato pratico, ma anche riguardo alla dottrina cellulare. Molti particolari citologici però, per la piccolezza delle forme prese in considerazione, non hanno potuto venir precisati con quell'esattezza, che sarebbe stata desiderabile, anche per tentar di comprendere meglio la struttura degli spermî, coi quali i Flagellati presentano indiscutibili somiglianze.

Abbiamo perciò intrapreso lo studio di Flagellati relativamente giganteschi.

L'accumularsi, specialmente in Germania, di pubblicazioni sull'argomento, ci fa ritenere opportuno di comunicare fin d'ora, in forma preliminare, alcuni risultati a cui siamo pervenuti. Per ragioni di opportunità abbiamo lavorato insieme, ma affinchè in una prossima occasione, il lavoro possa servire ad uno di noi, abbiamo tenute ben distinte le parti; precisamente la Foà si è occupata in modo particolare della struttura delle forme definitive e della figura cromatica, il Grassi più particolarmente della figura acromatica. La prima ha atteso all'allestimento dei preparati, il secondo si è dedicato di preferenza alle osservazioni a fresco.

Nella specie descritta da uno di noi (Grassi) parecchi anni fa, e da lui denominata *Joenia annectens* si comprendono, in realtà, due forme ben distinte per la figura dell'area flagellata, dell'apparato nucleo-flagellifero, ecc. Le differenze sono tali da giustificare la distinzione in due specie di cui la più grande starebbe a rappresentare il genere *Joenia*, mentre l'altra rientrerebbe nel genere *Lophomonas*, che è ancora imperfettamente conosciuto. Per ora indicheremo la prima specie (fig. 1) colle parole *specie maggiore*, diremo l'altra, *specie minore* (1). I fatti che qui esponiamo si ripetono in modo simile nelle due forme (2).

Il Grassi aveva notato in questi come in altri Flagellati, una sorta di bastoncello assile, che paragonava al filo assile degli spermî. Questo corpo,

(1) Tutte le figure si riferiscono alla *Joenia annectens* Grassi, specie maggiore, eccetto la fig. 11 che riguarda la forma minore.

(2) Uno di noi (Foà) ha trovate aderenti alle pareti dell'intestino, certe forme a fiasco con molti nuclei e fili (fusi) che rappresentano senza dubbio, stadî di sviluppo dei Flagellati parassiti dei *Calotermes*.

che costituisce la caratteristica principale delle forme di cui ci occupiamo, è molto consistente, pieghevole, ma per quanto si può giudicare, non elastico: in svariati modi assume un'apparenza fibrillare, in realtà dovuta, almeno per quanto risulta dai tagli, a tante lacune longitudinali. Alla periferia notasi uno straterello particolarmente differenziato (*membranella del mestolo*).

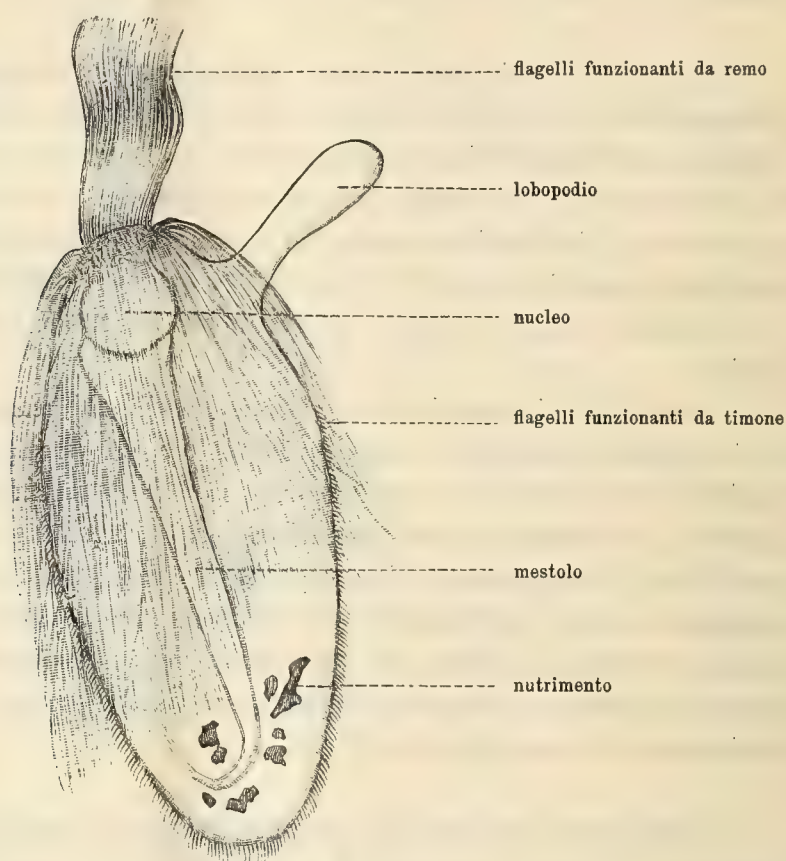



Fig. 1. — Individuo intiero.

Nella specie maggiore il corpo assile, meglio che ad un bastoncello può paragonarsi ad un *mestolo* (figg. 1 e 2) col manico assottigliantesi verso l'estremità. Questa può presentarsi variamente ricurva e termina con una sorta di *oliva*, che può essere semplice oppure tendente a dividersi in due. Prima di questa oliva, il mestolo presenta come un manicotto molto breve, da cui irradiano delle fibre che riteniamo miofani. Il mestolo a volte giunge fino all'estremità posteriore del corpo dell'animale, altre volte invece, nelle forme molto lunghe, termina assai prima.

La concavità del mestolo accoglie in parte il nucleo, più o meno tondeggiante e fornito di una membrana evidentissima, che nella parte corrispondente alla concavità del mestolo è con esso saldata. Il mestolo insieme col

nucleo sono riuniti all'area flagellata, sì che queste parti formano un tutto unico che si isola facilmente dal corpo dell'animale.

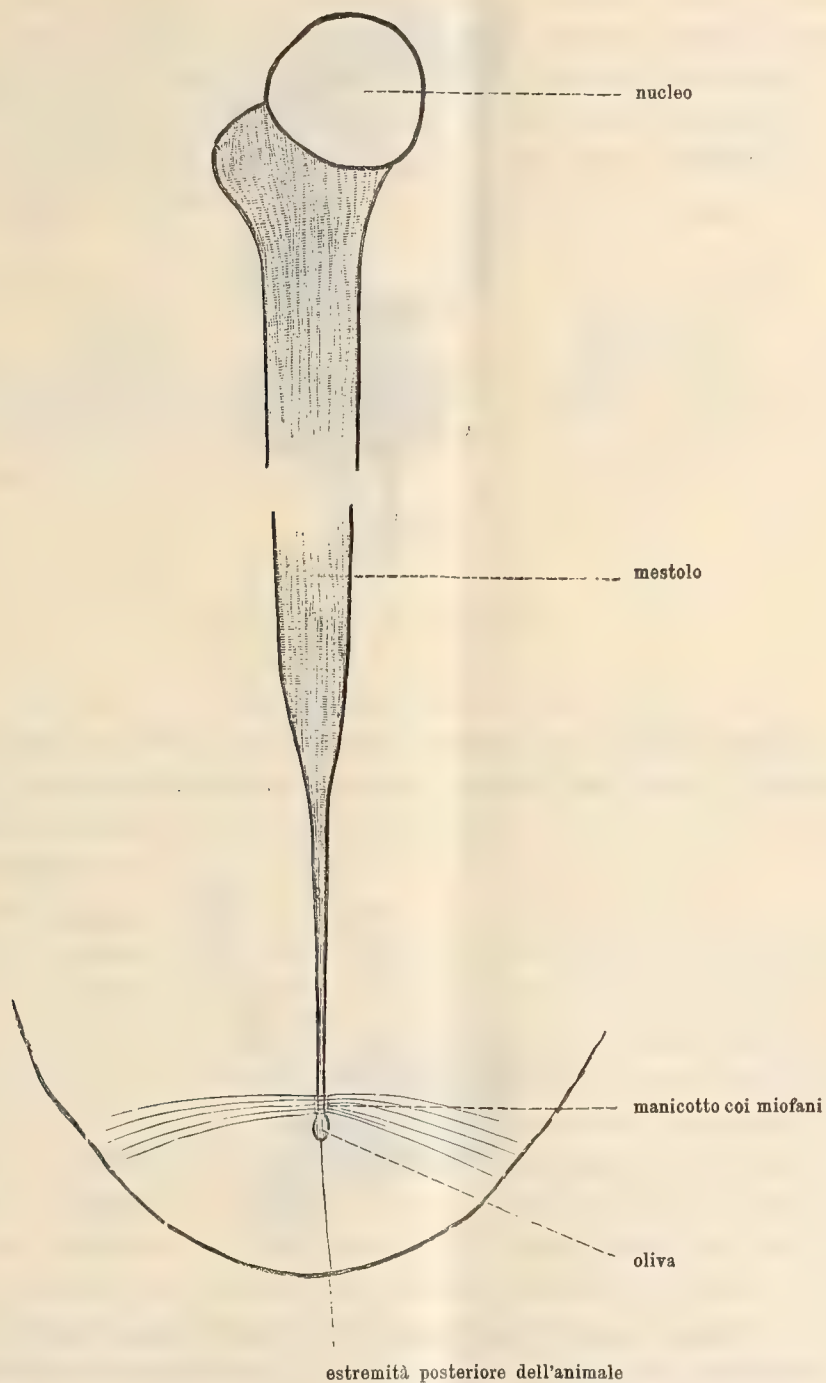



Fig. 2. — Mestolo di cui è stata tralasciata la parte di mezzo.

Si può dire che invece di quegli organelli poco ben noti, che si denominano blefaroplasto, rizoplasto, ecc., esiste un complicato sistema di orga-

nelli che riproduciamo schematicamente (figg. 3 e 4) e che ci riserbiamo di descrivere minutamente nella Memoria in esteso.

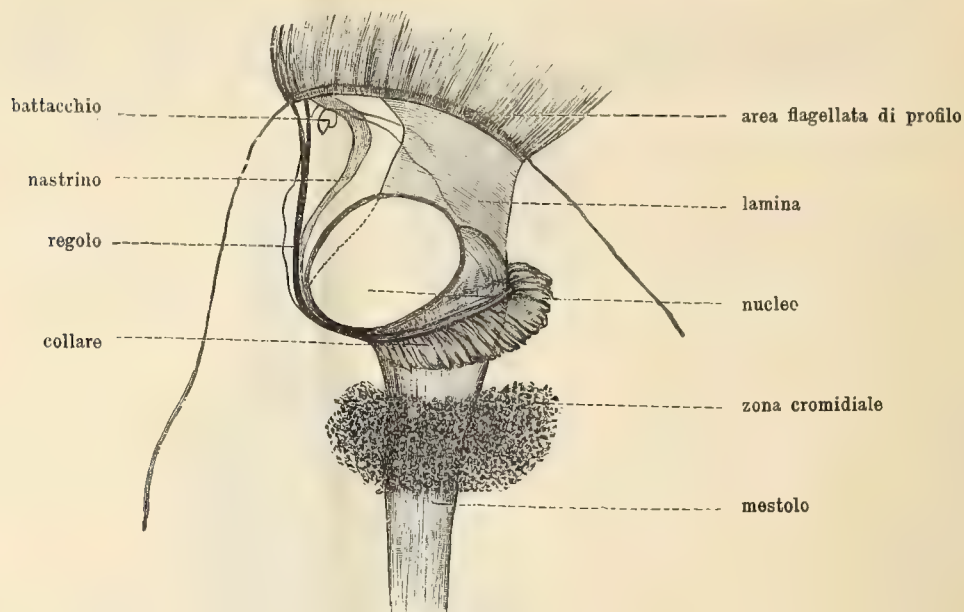



Fig. 3. — Estremità anteriore.

L'area flagellata nella specie minore ha una forma ovalare; nella specie maggiore è molto più [estesa e presenta una distribuzione dei flagelli che

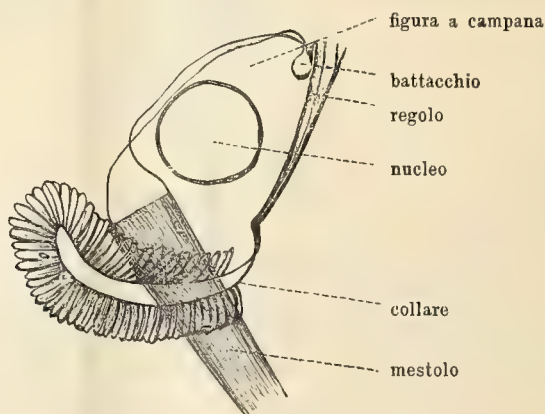
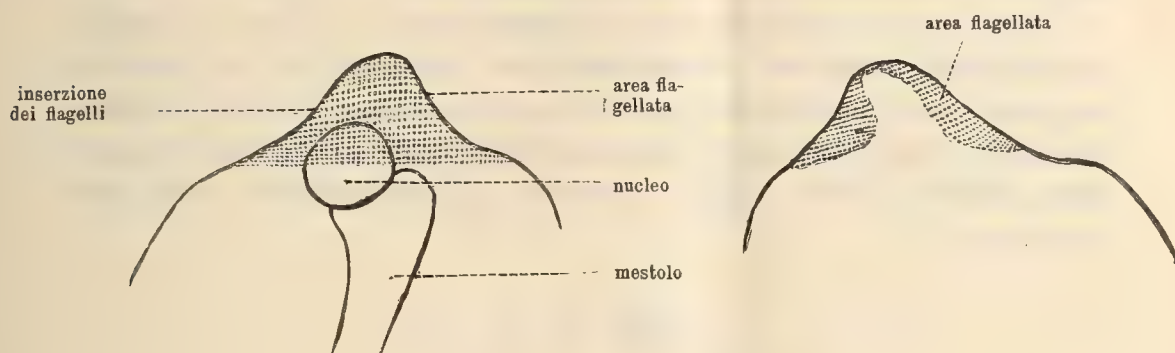



Fig. 4. — Regolo, collare, parte anteriore del mestolo, nucleo, figura a campana spostati, come si riscontrano facilmente un po' prima che incominci il processo di divisione. A destra vedesi l'estremo fisso del collare, a sinistra quello libero.

ricorda, fino ad un certo punto, quella dei capelli sul nostro capo (figg. 5 e 6). In questa specie si può dire che l'estremità anteriore dell'animale, la quale

spesse volte si presenta a guisa di capezzolo, da una parte (fig. 6) che a seconda della posizione del Flagellato può presentarsi dorsale o ventrale, ha un tratto nudo, limitato ai lati da due linee curve.

I flagelli sono fittissimi, disposti secondo linee longitudinali e trasversali (fig. 5) e numerosissimi. Dei flagelli una gran parte si presenta costantemente rivolta all'indietro e sembra funzionare da timone; un ciuffo invece, composto di flagelli alquanto più corti, si comporta quasi come un remo (fig. 1). Queste differenti disposizioni dei flagelli non si notano nelle forme piccole, oppure sono appena accennate.

FIGG. 5-6. — Area flagellata vista da due parti opposte.

All'area flagellata corrisponde una lamella basilare che deve essere ulteriormente studiata.

Quest'area (fig. 5) è vicina al nucleo, dal quale è separata per mezzo di una particolare zona di protoplasma. Osservando l'animale per trasparenza, in condizioni opportune si rileva: 1° l'area flagellata; 2° la zona protoplasmatica; 3° il nucleo; 4° al di là del nucleo una *lamina* quadrangolare di protoplasma differenziato in modo speciale e in una parte almeno, fornita di evidenti miofani (fig. 3). Questa lamina si attacca da un lato all'area flagellata, dall'altro al mestolo. Dal mestolo all'area flagellata va anche un *nastrino* di aspetto simile alla lamina. Vicino a questo nastrino trovasi un tratto solido, con ispessimenti lineari assai evidenti. Questo tratto, che denominiamo *regolo*, comincia in un punto del margine dell'area flagellata corrispondente all'estremità anteriore del suddetto capezzolo, si porta verso il limite posteriore della concavità del mestolo e si continua in un singolarissimo organello che denominiano *collare*.

Questo collare (figg. 3 e 4) circonda il mestolo in vicinanza alla sua concavità formando un giro completo in guisa che i suoi estremi sono avvicinati, ma mentre uno rimane libero, l'altro si continua, come si è detto, coll'estremo posteriore del regolo. Il collare risulta composto di un doppio

filo a cui si attaccano numerosissimi corpi bastoncelliformi. Esso costituisce un apparato che tien unito il mestolo all'area flagellata. La parte anteriore del regolo concorre a disegnare una figura come di campana, con relativo battacchio (fig. 4). Il resto della campana è delineato da fili che vanno al mestolo.

La parte anteriore del corpo dell'animale, ad eccezione dell'area flagellata, presentasi nuda, il resto è rivestito di corte ciglia immobili (fig. 1).

Facilmente l'animale presenta propagini anche lunghissime, che possono comportarsi come veri lobopodi (fig. 1) e che, secondo ogni probabilità, debbono avere importanza per la presa dell'alimento.

Poco dietro al collare, attorno al mestolo, notasi una zona particolare di protoplasma denso che denominiamo *zona cromidiale* (fig. 3) perchè in essa sono sparsi numerosissimi granuli, i quali si colorano come la cromatina, ricordando i cromidi. La parte anteriore dell'animale non presenta mai alimento (legno); piccoli e scarsi frammenti possono trovarsene nella zona cromidiale.

Fig. 7. — Sezione ottica dimostrante la posizione relativa del nucleo e del fuso.

Nella specie minore il mestolo e l'apparato nucleo-flagellifero essenzialmente sono costituiti nello stesso modo, ma presentano nei particolari differenze notevoli, che descriveremo nel lavoro in esteso.

Il mestolo, il nucleo, l'apparato nucleo-flagellifero, l'area flagellata e i flagelli possono presentare movimenti di rotazione accompagnati da rotazione di tutto l'animale o indipendenti. L'area flagellata può approfondarsi (introflettersi) insieme coi flagelli nel corpo dell'animale.

Questi Flagellati presentano fenomeni di riproduzione che nelle linee generali trovano riscontro in quelli recentemente descritti per altri Flagellati parassiti. Noi qui ci occupiamo soltanto del processo di divisione.

Questo processo è caratterizzato soprattutto dalla formazione di un corpo che devesi definire *fuso*, allungato e un po' assottigliato verso le estremità; queste però a volte appariscono spiccatamente tronche e alquanto allargate. Il fuso è apparentemente costituito da fibrille non decorrenti diritte da un estremo all'altro, ma un po' ritorte in guisa da richiamare alla memoria la figura di una corda. Se si tratti di vere fibrille o di un corpo con lacune longitudinali come il mestolo, non sappiamo con sicurezza.

Questo fuso (fig. 15) appare quasi sempre già più lungo del diametro del nucleo e collocato in un solco del nucleo stesso, di modo che in una

sezione ottica viene ad essere circondato da tre parti dal nucleo, o, più esat-

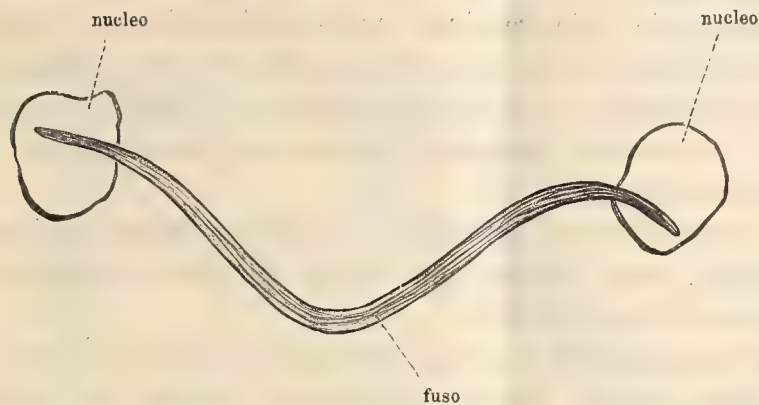



Fig. 8.

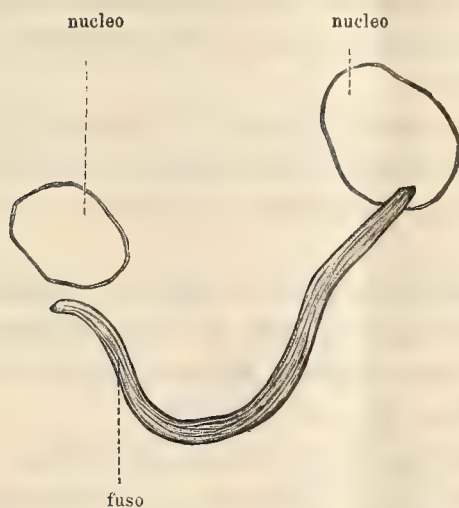



Fig. 9.

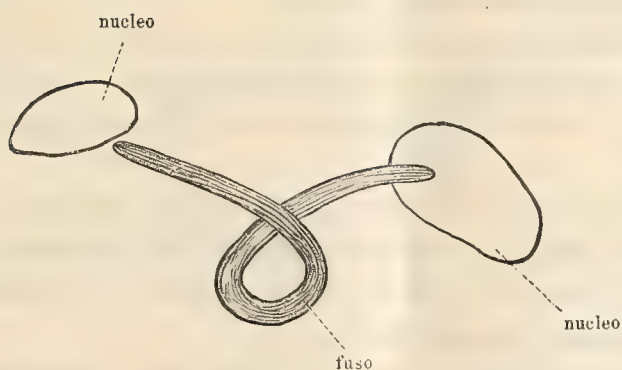



Fig. 10.

Principali modi di comportarsi del fuso durante il suo allungamento.

tamente, dalla membrana nucleare (fig. 7), con una disposizione che ricorda quella che si verifica nella *Noctiluca.*

Abbiamo incontrato molta difficoltà a determinare l'origine del fuso. Siccome nel nucleo si trovano uno, due o più nucleoli plastinici, due dei quali appaiono alle volte congiunti in guisa da richiamare quanto è stato descritto a proposito dei nucleoli-centrosomi dell'*Euglena*, abbiamo sospettato che il fuso si formasse anche nei nostri Flagellati in modo analogo, ma l'aver riscontrato le suddette formazioni endonucleari coesistenti col fuso, fece escludere questa ipotesi.

Che il fuso derivasse dal regolo o dal mestolo venne parimenti da noi escluso. Infatti, come vedremo più avanti, il regolo si conserva, mentre il mestolo invece viene riassorbito.

Siamo infine arrivati a trovare stadî in cui il fuso era appena accennato e così ci siamo convinti che esso si forma al di fuori del nucleo, in corrispondenza all'apparato nucleo-flagellifero, in prossimità dell'estremo anteriore del regolo. Un estremo del fuso certamente s'attacca al margine dell'area flagellifera. È difficile determinare con precisione dove s'attacca primitivamente l'altro estremo.

Il fuso si allunga, supera di molto il diametro del nucleo, assume una lunghezza relativamente enorme, senza ispessire in proporzione. Può mantenersi dritto o quasi, oppure incurvarsi a lettera U ovvero ad ansa (figg. 8, 9, 10).

Quando il processo di divisione è compiuto, a ciascuno dei due individui neoformati viene a corrispondere metà del fuso. Corrispondentemente ai tre casi sovraccennati troviamo appunto differenti disposizioni del fuso negli individui pronti a dividersi (figg. 11, 12, 13).

Il fuso non si distrugge dopo avvenuta la divisione, anzi abbiamo accertato che contribuisce a formare una parte non piccola del mestolo (fig. 14). La membranella del mestolo ci sembra formarsi indipendentemente da esso (fig. 13), e secondariamente ravvolgerlo.

Come abbiamo detto, questo mestolo, durante il processo di divisione, va distrutto; precisamente si distacca dal nucleo e dal collare, e si vede abbandonato in mezzo all'endoplasma dove, a poco a poco, viene riassorbito (fig. 15).

Questa è la storia del fuso quale si rileva chiaramente dai preparati coloriti in vari modi, ma più specialmente coll'ematossilina ferrica o anche negli animali osservati a fresco nella soluzione di albumina e cloruro di sodio, coll'aggiunta di acido acetico.

Con gli stessi metodi e con le più svariate colorazioni si può seguire la storia del nucleo.

Al principio della divisione il nucleo si allunga nel senso dell'asse del fuso, poi ad un certo momento, si divide in due. I due nuovi nuclei vengono a trovarsi rispettivamente ai due estremi del fuso.

Precisiamo questo processo di divisione del nucleo.

La membrana si conserva sempre e quando il nucleo si divide, si di-

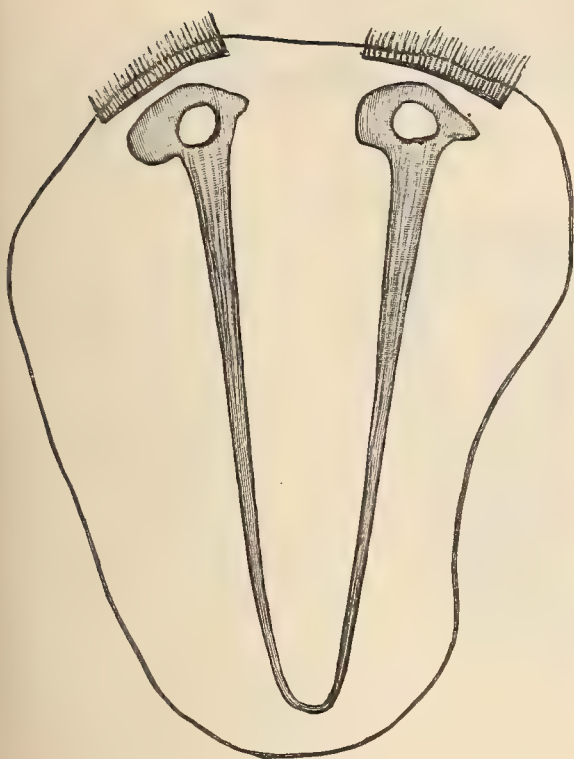



Fig. 11.

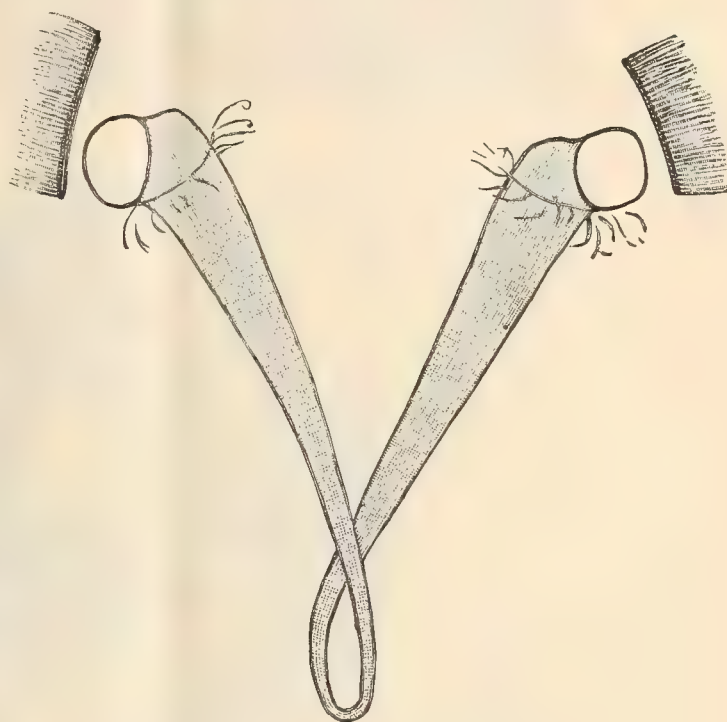



Fig. 12.

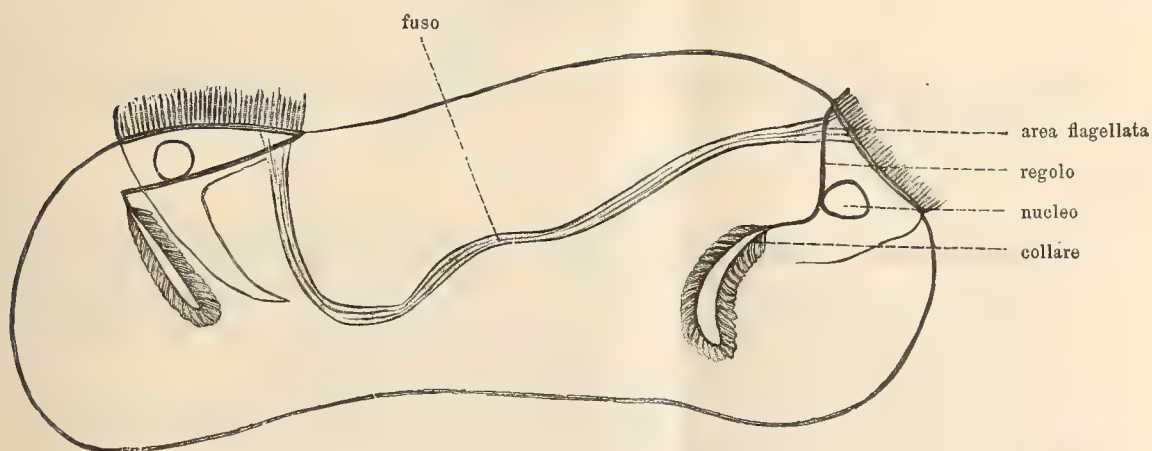



Fig. 13.

Principali modi in cui si presenta il fuso negli individui prossimi a separarsi.

vide anch'essa in due; una metà viene a corrispondere ad un nucleo e l'altra all'altro.

Nel nucleo ad un certo momento si vede un distintissimo reticolo con numerosissimi corpuscoli di cromatina. Il reticolo si trasforma quindi in un gomitolo costituito da un filo che mostrasi dapprima granuloso per la presenza dei numerosissimi corpuscoli di cromatina poggianti sulla linina. A volte il gomitolo si presenta come risultante dall'unione di tanti piccoli tratti

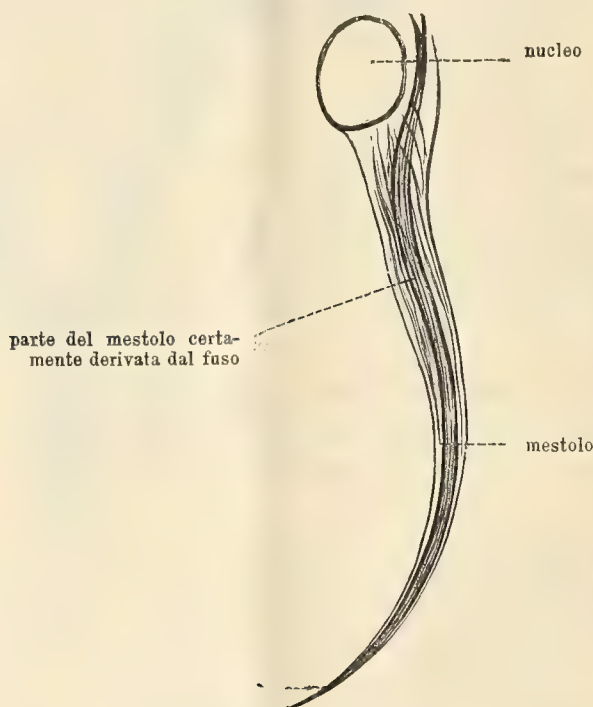



Fig. 14. — Mestolo appena formato in cui si distingue la parte che è certamente derivata dal fuso.

che potrebbero far pensare a cromosomi tondeggianti od ovalari, disposti a corona di rosario. In questo stadio, in cui il nucleo è ancora tondeggiante, notasi spesse volte un piccolissimo tratto del gomitolo in cui la cromatina è diffusa in tal modo da dare al filo un aspetto omogeneo.

La forma di gomitolo si riscontra ancora nel nucleo allungato, presentante già il solco in corrispondenza al fuso.

La divisione avviene semplicemente per la rottura del filo in un punto. Prima che questa rottura avvenga, si vedono i due gomitoli derivati dal gomitolo primitivo, attaccati l'uno all'altro per mezzo di un tratto del filo disteso lungo il fuso, che in questo periodo è allungato (fig. 16). Dopo essersi separati, i due gomitoli ritornano al periodo reticolare.

Alle volte ci parve si intercalasse uno stadio in cui i cromosomi fossero separati l'uno dall'altro, ma non abbiamo potuto stabilirlo con sicurezza. In

ogni modo, non esiste nei nostri Flagellati la divisione longitudinale del filo cromatico, e ciò analogamente a quanto è stato verificato nel *Ceratium.*

Il processo di divisione richiede naturalmente un raddoppiamento dell'area flagellata, del regolo, del collare, ecc. Come e quando ciò accada è difficile stabilire con esattezza. Ci siamo persuasi che gli organelli dell'in-

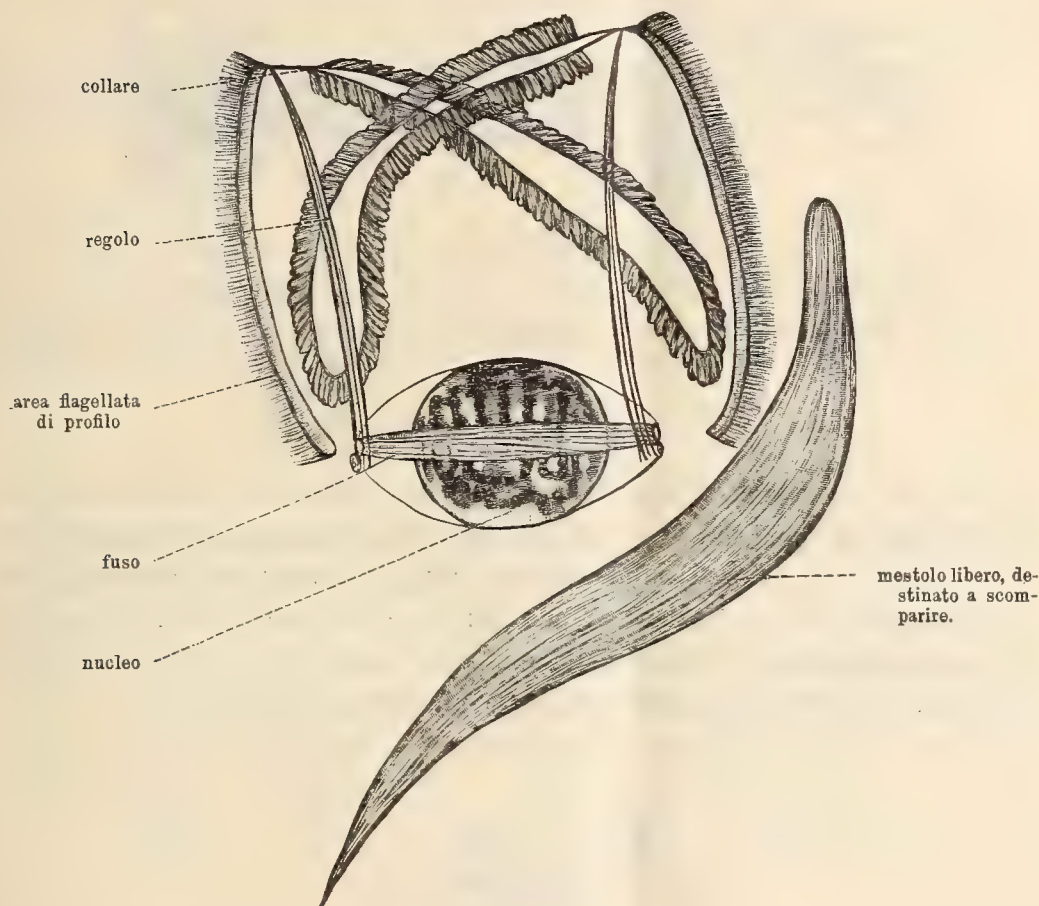



Fig. 15. — Da un individuo in via di divisione. Nucleo, fuso, due regoli, due aree flagellate e due collari.

dividuo dividentesi, passano in uno dei due individui derivati dalla divisione e che nell'altro si formano *de novo.* Certamente la formazione del nuovo collare avviene dopo la formazione del fuso (fig. 17). Lo stesso ci sembra di poter asserire anche per il regolo e per l'area flagellata, che, per quanto abbiamo veduto, si forma contigua a quella già esistente, in corrispondenza ad uno dei due estremi del fuso.

I due nuclei, le due aree flagellate con relativi regoli, collari, ecc., quando i due individui stanno per separarsi, in molti casi, forse in tutti, si sono allontanati l'uno dall'altro di 180°.

Qualche volta, prima della separazione, avviene una nuova divisione di uno o di tutti e due i nuclei accompagnata da raddoppiamento degli organelli corrispondenti, così che invece di due individui, vengono a prodursene ad un tempo, tre o quattro.

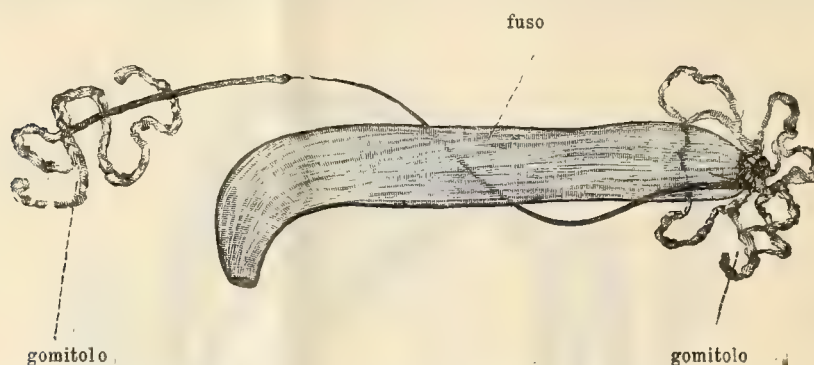



Fig. 16. — Due gomitoli (spiremi) formatisi per divisione ed ancora riuniti da un tratto di filo.

Da questa sommaria descrizione si rileva come quell' organello da noi denominato mestolo, che si ritrova in altri Flagellati parassiti (bastoncello) e che uno di noi (Grassi) crede di avere per primo segnalato, organello che evidentemente per la funzione si può giudicare un pezzo scheletrico assile, deriva evidentemente, almeno nella sua parte essenziale, da un organello che, per quanto ci insegna la citologia, deve giudicarsi come fuso.

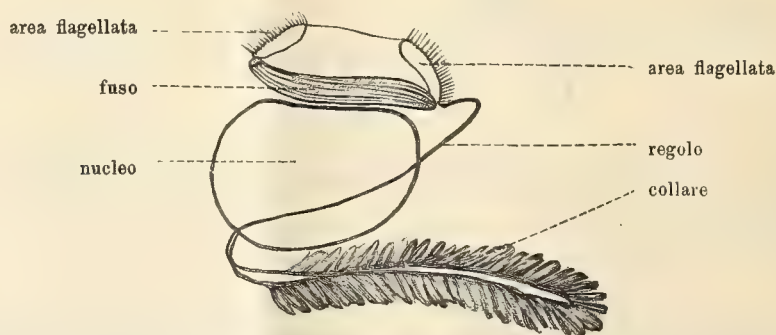



Fig. 17. — Da un individuo in un periodo ancora poco avanzato di divisione. Nucleo, fuso, due aree flagellate, un sol regolo e un solo collare.

Certamente è modificato, ma che sia un fuso è dimostrato con evidenza dai rapporti che assume col nucleo, dal confronto colla *Noctiluca* ecc. Si potrebbe anzi dire che i Flagellati da noi presi in considerazione, realizzano in parte la storia filogenetica del fuso, teoricamente intuita da Boveri.

La mancanza di centrosomi e di astri si verifica anche in altri Protozoi.

Riassumendo: il fatto principale da noi constatato è il seguente. Tangenzialmente al nucleo, si forma un fuso che ingrandisce moltissimo; dapprima tiene insieme come una funicella i due individui che si vanno formando, dopo la divisione, diventa un pezzo scheletrico assile. Esso può ritenersi sviluppato specialmente per ragione dell'ambiente in cui vivono i suddetti Protozoi e sembra paragonabile al filo assile degli spermî.

Crediamo che il caso offerto dai nostri Flagellati sia veramente degno di molta considerazione e debba avere una parte non piccola nelle discussioni citologiche.

Matematica. — *Sulle superficie algebriche che posseggono integrali di Picard della seconda specie.* Nota di Francesco Severi, presentata dal Socio C. Segre.

1. Sia

$$F(x\,y\,z)=0 \tag{1}$$

l'equazione di una superficie algebrica irriducibile d'ordine m, a sezioni piane di genere p, dotata di singolarità ordinarie [1], ed

$$A dx + B dy \tag{2}$$

un differenziale totale esatto, appartenente al campo di razionalità definito dalla (1); vale a dire siano A, B due funzioni razionali di x, y, z, tali che la condizione d'integrabilità

$$\frac{\partial A}{\partial y}=\frac{\partial B}{\partial x},$$

risulti soddisfatta allorquando z si riguardi come funzione algebrica di x, y, definita mediante la (1).

Dicesi che in un punto $(x_0\,y_0\,z_0)$ di F l'*integrale di Picard*

$$J=\int A dx + B dy, \tag{3}$$

presenta una *singolarità polare* o un *polo*, quando scegliendo una curva qualunque di F, uscente da $(x_0\,y_0\,z_0)$ e rappresentabile, nell'intorno di questo punto, colle formole

$$x=x_0+x(t)\ ,\ y=y_0+y(t)\ ,\ z=z_0+z(t), \tag{4}$$

[1] Cioè una linea doppia, con un numero finito di punti tripli. Quest'ipotesi, com'è noto, non è restrittiva nello studio delle proprietà invarianti per trasformazioni birazionali.

ove $x(t)$, $y(t)$, $z(t)$ sono funzioni analitiche olomorfe nell'intorno di $t=0$, e che si annullano in $t=0$, l'integrale

$$\int f(t)\,dt,$$

che si ottiene come trasformato dell'integrale (3), mediante le formole (4), presenta in $t=0$ una singolarità polare ([1]).

L'integrale (3) dicesi *di seconda specie* quando su tutta la superficie F presenta al più singolarità polari. In particolare se esso conservasi finito in ogni punto di F, dicesi *di prima specie.*

Tra gl'integrali di seconda specie vanno noverate le funzioni razionali; anzi i soli integrali di seconda specie appartenenti ad una superficie dello spazio ordinario, priva di punti multipli, sono le sue funzioni razionali, e gl'integrali di prima specie riduconsi a costanti ([2]).

La questione fondamentale che si affaccia intorno agli integrali di Picard della seconda specie, dalla quale dipende la soluzione di molti importanti problemi nella teoria delle superficie algebriche, è di assegnare le condizioni geometriche (traducibili in condizioni algebriche) necessarie e sufficienti affinchè la superficie F possegga integrali *trascendenti* di seconda specie (in particolare di prima).

A tale questione risponde parzialmente, assegnando una condizione necessaria, il teorema seguente:

Una superficie algebrica che possegga integrali di Picard trascendenti, della seconda specie (*in particolare di prima*), *è irregolare.*

Nella presente Nota mi propongo di esporre il concetto che mi ha guidato nella dimostrazione di questo teorema, riservandomi di pubblicarne i particolari in un altro lavoro più ampio ([3]).

Ma prima di tutto, per rendere intelligibile l'enunciato del teorema anche a quei lettori che non hanno famigliare la moderna teoria delle superficie algebriche ed il relativo linguaggio, dirò brevemente cosa s'intende per *superficie regolare* ed *irregolare.*

Considerando tutte le superficie di ordine $m-3$ *aggiunte* alla (1) (cioè passanti per la sua linea doppia), due casi possono presentarsi: o esse segano sopra un piano qualunque, non tangente ad F, tutte quante le curve d'ordine $m-3$ aggiunte alla sezione di F con quel piano, oppure ne segano

([1]) Cfr. Picard et Simart, *Théorie des fonctions algébriques de deux variables indépendantes,* t. I, pag. 145 (Paris, Gauthier-Villars, 1897).

([2]) Ibidem, pp. 91 e 119.

([3]) Le superficie con integrali di Picard risulterebbero caratterizzate in modo completo, ove si stabilisse la reciproca del teorema enunciato; ed io non mancherò di tentarne la dimostrazione.

soltanto una parte. Nel primo caso la F dicesi *regolare*, nel secondo *irregolare* [1].

Così p. e. sono regolari le superficie razionali, le superficie dello spazio ordinario prive di punti multipli, ecc., ecc.; mentre sono irregolari le rigate irrazionali, le superficie che rappresentano le coppie di punti di una curva di genere > 0, ecc., ecc.

Ciò premesso, passo ad esporre nelle sue linee fondamentali, la dimostrazione del teorema enunciato.

Un integrale (3) di seconda specie, appartenente ad F, riguardato come funzione del punto scorrente sopra una curva algebrica irriducibile D della superficie, dà luogo ivi ad un integrale abeliano di seconda specie. Se la D è variabile in un fascio, l' integrale J stacca su essa razionalmente (rispetto al parametro che individua la posizione della curva entro al fascio) un gruppo di un *numero finito* di poli, i quali, al variare della D, descrivono una o più curve algebriche irriducibili, che si dicono le *curve polari* dell' integrale J [2].

In relazione a queste curve polari io considero gli *ordini d'infinito* e le *funzioni razionali residue* (dei varî ranghi), le quali hanno un ufficio analogo a quello dei coefficienti delle potenze negative dell'argomento, negli sviluppi di Laurent, che caratterizzano un integrale abeliano di seconda specie, intorno ai suoi poli.

Supposto che gli assi di riferimento abbiano posizione generica rispetto ad F, e supposto inoltre che tra le sezioni di F coi piani $y = \text{cost.}$ non si trovi nessuna curva polare di J (il che può sempre ottenersi, operando, nel caso, una conveniente trasformazione omografica), si dirà che lungo la curva irriducibile C *l'integrale* J *diviene infinito d'ordine* s, allorquando l' integrale abeliano $J(x\bar{y}z)$ relativo alla sezione di F col piano generico $y = \bar{y}$, ha per poli d'ordine s i punti d' intersezione di questo piano con C.

Nell' intorno di ciascun polo $(x_0\bar{y}z_0)$ l' integrale $J(x\bar{y}z)$ riguardato come funzione di x, dà luogo ad uno sviluppo ben determinato, che comincerà con un termine in $\frac{1}{(x-x_0)^s}$. Al variare del punto $(x_0\bar{y}z_0)$ lungo la curva C, il coefficiente di $\frac{1}{(x-x_0)^h}$ $(h = s, s-1, \ldots, 1)$ risulta funzione algebrica uniforme, cioè funzione razionale del punto stesso. È questa funzione ch' io chiamo la *funzione razionale residua di rango* h, individuata da J sopra la curva polare C.

[1] La definizione ordinaria equivale a quella che noi abbiamo qui preferito, come più espressiva e più breve (Ved. Castelnuovo, *Alcune proprietà fondamentali dei sistemi lineari di curve tracciati sopra una superficie algebrica*. Annali di Matematica (2) t. 25, 1897; n. 28).

[2] Picard et Simart, pag. 147.

Nel mio ragionamento occorre in modo speciale la considerazione della funzione residua di rango s, della quale trovo il gruppo dei poli ed il gruppo degli zeri. Profittando di questo risultato (che trovasi enunciato in modo esplicito più sotto, nel caso particolare $s = 1$), e della costruzione degli integrali di seconda specie appartenenti ad una superficie, dovuta al sig. Picard ([1]), riesco a stabilire che *tutti gl'integrali di Picard della seconda specie, appartenenti ad una superficie* F, *si possono ridurre, per sottrazione di funzioni razionali, ad integrali che divengano infiniti del primo ordine soltanto lungo una conveniente curva irriducibile* E, *priva di punti multipli, e appartenente ad un sistema lineare infinito.*

Non mi trattengo sulla dimostrazione di questo lemma, perchè anche in essa giuoca in modo essenziale il concetto che inspira la dimostrazione del teorema fondamentale, di cui vado ora ad occuparmi, supponendo già effettuata la riduzione suddetta.

Il gruppo dei poli della funzione residua $\varphi(x\,y\,z)$, di rango 1, individuata sopra E da un integrale di seconda specie J, che divenga infinito del primo ordine soltanto lungo questa curva, è costituito dai punti di contatto delle tangenti di E parallele al piano $x\,z$, e dai punti all'infinito della curva stessa; ed il gruppo degli zeri è costituito dai punti di E in ciascuno dei quali il piano tangente ad F è parallelo all'asse z, e dai punti di E ove l'integrale abeliano $J(x\,\bar{y}\,z)$ (con $\bar{y}$ parametro variabile) è regolare.

Questi ultimi punti costituiscono un gruppo G della serie caratteristica completa esistente sulla E, cioè della serie lineare completa che contiene i gruppi segati su E dalle curve del sistema completo $|E|$. Diremo perciò che G è il *gruppo caratteristico individuato su* E *dall'integrale* J.

Mutando J nella totalità degli integrali che divengono infiniti del primo ordine soltanto lungo E, restano fissi tutti i poli della funzione residua φ, e degli zeri variano soltanto quelli che costituiscono il gruppo G. Ciò accade in particolare anche quando J si riduce ad una funzione razionale. In tal caso G non è altro che il gruppo base del fascio $J = \text{cost.}$

Ciò posto, se la superficie F possiede integrali trascendenti di seconda specie, si può sempre supporre che l'integrale J non si riduca alla prima specie per sottrazione di una funzione razionale.

Basterà ad es. scegliere J per modo che i suoi periodi distinti sieno tutti reali (o tutti immaginarî puri): ciò è sempre possibile, perchè i periodi di un integrale di seconda specie appartenente ad F, si possono assegnare ad arbitrio ([2]). Fatta questa scelta, non potrà darsi che $J - R$, ove R è una funzione razionale qualunque, riducasi ad un integrale di prima specie, perchè altrimenti sopra una sezione piana della superficie, $J - R$ darebbe

([1]) Picard et Simart, pag. 93 e segg.

([2]) Ibidem, pag. 100 e segg.

luogo ad un integrale abeliano di prima specie, i cui $2p$ periodi, essendo determinati in funzione dei periodi distinti dell' integrale J mediante relazioni lineari omogenee *a coefficienti interi* (1), risulterebbero tutti reali (o tutti immaginarî puri): il che è notoriamente assurdo (2).

Proverò ora che *il gruppo caratteristico* G *individuato su* E *dall'integrale* J, *non appartiene alla serie segata su* E *dalle curve del sistema completo* |E|.

Invero nell' ipotesi contraria che il gruppo G sia segato dalla curva $\overline{E}$ di |E|, la funzione razionale $R(x\,y\,z)$ (determinata a meno d' un fattore costante), che ha per curva di livello zero la $\overline{E}$ e per curva d' infinito la E, individuerebbe sulla curva polare una funzione residua φ', avente gli stessi poli e gli stessi zeri di φ. Sarebbe dunque:

$$\varphi = \lambda\varphi'$$

con λ costante, e quindi l' integrale $J - \lambda R$, resterebbe finito in ogni punto di E; cioè sarebbe di prima specie su tutta la superficie, contro il supposto.

Ne deriva che la serie caratteristica del sistema completo |E| non è completa, e quindi (3) che la superficie F è irregolare.

2. Giovandomi sempre del lemma enunciato al numero precedente; nonchè della considerazione delle funzioni residue, determino maggiormente il teorema fondamentale, nel modo che segue:

Data una superficie algebrica F *di generi, aritmetico e geometrico,* P_a, P_g, *l'irregolarità* $P_g - P_a$ *della superficie, è almeno uguale all'eccesso del numero degli integrali di seconda specie algebricamente distinti sul numero degli integrali di prima specie linearmente indipendenti* (4).

3. Terminerò questo riassunto osservando che il teorema fondamentale da me dimostrato, può anche enunciarsi come una proprietà di *Analysis situs*, relativa alla varietà reale chiusa, a quattro dimensioni, i cui punti rappresentano le soluzioni complesse dell'equazione d' una superficie regolare.

Basta a tal uopo ricordare che se una superficie algebrica F possiede integrali di Picard trascendenti, della seconda specie, sulla varietà riemanniana V, immagine reale di F, esistono dei *cicli lineari* (cammini chiusi)

(1) Picard et Simart, pag. 100.

(2) Ved. ad es. Appell et Goursat, *Théorie des fonctions algébriques* (Paris, Gauthier-Villars, 1895), § 118.

(3) Castelnuovo, loc. cit. n. 27; ved. pure la mia Nota, *Sulla deficienza della serie caratteristica di un sistema lineare di curve appartenente ad una superficie algebrica* (Rendiconti dei Lincei, serie 5ª, vol. XII, 2° sem. fasc. 7°, 1903.

(4) Ricordo che più integrali di Picard della seconda (o della prima) specie diconsi *algebricamente distinti* (o *linearmente indipendenti*), quando una loro combinazione lineare a coefficienti costanti, non tutti nulli, non riducesi mai ad una funzione razionale (o ad una costante).

che non si possono ridurre a punti per deformazione continua; cioè l'ordine di connessione lineare della V (o della F) è maggior d'uno (¹).

Si può dunque dire che:

Per una superficie regolare l'ordine di connessione lineare è uguale ad 1; oppure, in altri termini:

Ogni cammino chiuso reale tracciato sulla varietà riemanniana a quattro dimensioni, immagine di una superficie regolare, si può ridurre ad un punto per deformazione continua operata entro alla varietà stessa (²).

Questo teorema va confrontato col seguente, relativo alle curve razionali: « Sopra la superficie di Riemann, immagine d'una curva razionale, ogni « cammino chiuso può ridursi ad un punto per deformazione continua ».

Geometria. — *Sui gruppi di proiettività.* Nota di GUIDO FUBINI, presentata dal Socio LUIGI BIANCHI.

In una Nota dello stesso titolo di questa, pubblicata testè nei Rendiconti dei Lincei (³), sono dimostrati o accennati alcuni teoremi generali sui gruppi di proiettività, includenti come caso assai particolare le teorie finora note. È scopo di questa seconda Nota preliminare il dare un nuovo punto di vista, sotto cui si può riguardare la nostra teoria, che serve a renderne lo svolgimento della massima semplicità e generalità.

I. *Condizione necessaria e sufficiente affinchè un gruppo di proiettività unimodulari reali* $z_i' = \Sigma_k a_{ik} z_k$ *sia discontinuo (non contenga trasformazioni infinitesime) è che, scelto ad arbitrio un numero finito positivo* N, *o non esistano, o esista un numero finito di proiettività i cui coefficienti* a_{ik} *sono in valore assoluto minori di* N *(e ciò qualunque sia il numero* N *scelto)*.

Infatti, se il gruppo non è discontinuo, esistono in esso infinite trasformazioni pochissimo differenti dall'identità, i cui coefficienti sono chiaramente minori p. es. di 2 in valore assoluto. Viceversa se esistono infinite proiettività del gruppo, a coefficienti minori di N in valore assoluto, esse avranno *almeno* una proiettività limite P, a coefficienti finiti, unimodulare. Si potranno perciò trovare due proiettività del gruppo, distinte, e differenti di quanto poco si vuole dalla P e perciò anche differenti di quanto poco si vuole l'una dall'altra. Il prodotto di una per l'inversa dell'altra sarà una

(¹) Picard et Simart, pag. 150.

(²) In particolare si ha il teorema di Picard già citato (P. et S., pp. 91 e 119), relativo alle superficie prive di punti multipli; e l'estensione di questo teorema dovuta a Berry (Acta math., 27, 1903, pag. 157).

(³) Fasc. 2°, 2° sem., 1904.

proiettività infinitesima, appartenente al gruppo; questo non è dunque discontinuo.

II. *Se una proiettività* P *reale unimodulare muta una forma quadrica definita non degenere in una forma infinitamente vicina, i suoi coefficienti sono minori di un numero finito.* Se la forma è p. es. $\Sigma_k x_i^2$, sarà $\sum_k a_{ik}^2$, per ogni valore di i, pochissimo differente da 1; e perciò le a_{ik} sono tutte p. es. minori in valore assoluto di 2.

III. *Se un gruppo contiene proiettività, che mutano una forma quadrica definita non degenere in una forma infinitamente vicina* (vicina quanto si vuole), *esso non è discontinuo.* Infatti per I esso conterebbe trasformazioni infinitesime, perchè dall'ipotesi fatta si deduce per II che il gruppo contiene infinite trasformazioni a coefficienti minori di 2. Ne discende subito:

IV. *Un gruppo reale discontinuo di proiettività opera in modo propriamente discontinuo sulle forme quadriche definite*: questo è appunto un teorema della Nota precedente, che include in sè come caso particolarissimo il teorema di Poincaré sui gruppi Fuchsiani.

V. *Un gruppo reale discontinuo di proiettività lasciante fissa una forma quadrica definita è finito.* È immediata conseguenza di II, I.

VI *Tutti questi teoremi si possono estendere ai sistemi di forme definite, ai gruppi immaginarii, alle forme e ai sistemi di forme Hermitiane.*

Essi si possono anche estendere alle forme definite non degeneri di grado superiore al secondo, ampliando così a nuovi campi la teoria dei gruppi discontinui.

VII. Anche il teorema generale (e le sue generalizzazioni) accennato in fine della precedente Nota discende subito dalle nostre considerazioni. Ricorderò anzitutto il teorema: *Un gruppo di proiettività in uno spazio* S, *che lasci fissa una varietà* F, *è propriamente discontinuo in quella regione* R *di* S (*se esiste*), *la quadriche polari dei cui punti sono del tipo ellittico o iperbolico e contengono in questo secondo caso all'interno il proprio polo.* Infatti una proiettività del gruppo che porti un punto A di R in un punto infinitamente vicino porta anche il cono di vertice A tangente alla quadrica polare di A (il quale è per ipotesi a generatrici immaginarie) in un cono infinitamente vicino. È vero che questo cono è rappresentato da una forma quadrica (definita) degenere, in quanto che la sua equazione ha il primo membro (in un opportuno sistema coordinato) indipendente da x_1 (se $x_1 = 0$ è l'iperpiano polare di A); ma basta pensare che, se A va in un punto infinitamente vicino, anche detto iperpiano va in un iperpiano infinitamente vicino, perchè le considerazioni precedenti valgano ancora in pieno rigore.

VIII. I nostri metodi permettono anzi di completare il precedente risultato. A ciascun punto A di S sono connessi invariabilmente più coni, p. es. i

coni di vertice A tangenti a F, o a una delle varietà polari di A rispetto a F. Noi avevamo definito come regione R quella, tale che il cono avente per vertice un suo punto A e tangente alla quadrica polare di A fosse a generatrici immaginarie; i nostri metodi permettono di *assumere a regione* R, *quella tale che uno qualunque dei coni invariabilmente connessi a un suo punto appartenga allo spazio ambiente e non a uno spazio subordinato e sia a generatrici immaginarie.* È così ampliato il campo in cui il nostro gruppo si riconosce propriamente discontinuo.

Mi pare che i teoremi precedenti (alle cui possibili generalizzazioni ho accennato nella prima Nota preliminare) portino la teoria dei gruppi generali di proiettività alla massima generalità e semplicità desiderabile.

Oss. I^a. Per l'estensione VIII e per la seconda parte di quanto si è detto a VI *basta dimostrare che il teorema* II *vale per forme definite di grado anche superiore al* II. Sia $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ una tale forma; i coefficienti di $x_1^m, x_2^m \dots\dots$ (dove m è il grado di f) sono certamente differenti da zero, anzi positivi, se come possiamo supporre, f è definita positiva. Noi li indicheremo con $b_1, b_2 \dots\dots$ Diamo a una qualunque delle x il valore 1, mentre alle altre x diamo valori reali in modulo minori di 1. I valori corrispondenti di f avranno un certo minimo p, non nullo, anzi, per l'ipotesi fatta, positivo. Se perciò noi diamo alle x dei valori reali, di cui il più grande (in valore assoluto) è N, il valore corrispondente di f è certo non minore di $p\,N^m$. Perciò, se f è uguale a una certa quantità finita, i valori corrispondenti delle x sono in modulo minori di una quantità finita. Ma se la $x_i' = \Sigma_k\, a_{ik}\, x_k$ muta f in una forma infinitamente vicina è $f(a_{1i}, a_{2i}, \dots a_{ni})$ pochissimo differente da b_i e perciò finito. Dunque, per quanto abbiamo detto, tutte le a_{ik} sono inferiori a una certa quantità finita c. d. d.

Oss. II^a. Se noi abbiamo una metrica qualunque, definita da una forma differenziale quadratica positiva e ricordiamo che un movimento $x'_i = f_i(x_1, x_2, \dots, x_n)$ è definito, appena, in un punto generico, sono note le f e le derivate, troviamo coi metodi precedenti: *Un gruppo discontinuo di movimenti in una metrica qualunque è propriamente discontinuo in generale.* Ciò che include di nuovo i teor. VII, VIII perchè ogni tal gruppo si può considerare come gruppo di movimenti nella metrica $\sum \frac{\partial^2 F}{\partial x_i\, \partial x_k} dx_i . dx_k$ ecc., dove le x si suppongano p. es. legate dalla $f =$ costante.

Fisica terrestre. — *Sulla differenza di temperatura fra Rocca di Papa e Monte Cavo.* Nota del dott. FILIPPO EREDIA, presentata dal Corrispondente E. MILLOSEVICH.

Da varî dotti è stata studiata la decrescenza della temperatura con l'altitudine e per varî paesi sono stati dedotti i gradienti termici locali. In Italia tale lavoro fu eseguito dal compianto Lugli, il quale costruì anche delle tavole numeriche che sin'oggi si adoperano per tali riduzioni nel R. Ufficio Centrale di Meteorologia.

Scopo della presente Nota si è di vedere se per piccole altezze, a partire da un certo livello del suolo, gli anzidetti valori siano con molta probabilità applicabili e di esaminare la differenza di temperatura fra Rocca di Papa e Monte Cavo.

Nella parte meridionale della vasta pianura che si distende tutto attorno a Roma, sorge il gruppo dei vulcani Laziali, i quali presentano alla sommità due crateri concentrici di età diversa. Internamente al cratere più esterno trovasi quello minore di circa km. 2,5 di diametro slabbrato verso W al punto dove sorge su ripida pendice il villaggio di Rocca di Papa ed alla cui sommità trovasi l'Osservatorio Geodinamico, dove sin dal 1893 continuano a farsi regolari osservazioni meteorologiche.

Le vette circostanti che formano l'orlo del cratere raggiungono discrete altezze e la principale è Monte Cavo che sta a SW. Sulla cima di questo monte sorge un caseggiato una volta convento dei Passionisti, nel quale fu installato nel 1875 un osservatorio meteorologico che funzionò sino al 1899.

L'Osservatorio di Monte Cavo ha un'altitudine di metri 956 laddove quello di Rocca di Papa ha un'altitudine di m. 760; abbiamo adunque un dislivello di metri 196 ed i due Osservatorî sono distanti quasi un chilometro.

Per il presente studio ho utilizzato il periodo di osservazioni compreso tra il 1893 e il 1899 ed ho esaminato i dati relativi alla temperatura massima, alla temperatura minima, alle temperature osservate a 9^h e a 21^h, alla temperatura media diurna e alla variazione diurna della temperatura, cioè alla differenza che esiste tra i massimi e i minimi della stessa epoca. Furono rivedute le osservazioni originali messe a mia disposizione per l'Osservatorio del Monte Cavo dal prof. L. Palazzo e per l'Osservatorio di Rocca di Papa dal prof. G. Agamennone e mi è grato esprimere ad entrambi vivi ringraziamenti.

Considerando le osservazioni termometriche eseguite alle anzidette epoche, noi veniamo ad esaminare l'elemento temperatura tanto sotto l'aspetto di

determinazioni simultanee, quanto sotto quello di valori assoluti, indipendenti dall'ora nella quale essi hanno luogo e che possono non corrispondere al carattere di simultaneità per le due stazioni.

Per ciascuno dei dati desunti dalle osservazioni giornaliere, ho formulato i valori medî decadici spettanti a Rocca di Papa e a Monte Cavo e le differenze R — M (Rocca di Papa-Monte Cavo) per ciascun anno civile.

Riunendo i valori così ottenuti ho dedotto il valore medio decadico spettante a ciascuno di questi gruppi; e allo scopo di fare scomparire le irregolarità che potessero contenere, derivanti da fortuite anomalie e da cause accidentali, li ho regolarizzati mediante la formula di Bessel e qui sotto trascrivo le varie formule che mi hanno servito all'uopo.

La formula D_M si riferisce alla regolarizzazione della differenza tra le temperature massime, la D_m alla differenza tra le temperature minime, la D_9 e la D_{21} rispettivamente alla differenza tra le temperature osservate a 9^h e a 21^h.

$$\begin{aligned} D_M = & +1.479 - 0.337 \operatorname{sen}(286^\circ.38'.58'' + M) \\ & + 0.124 \operatorname{sen}(328^\circ.53'.\ 0'' + 2M) \\ & + 0.150 \operatorname{sen}(225^\circ.32'.\ 2'' + 3M) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D_9 = & +0.799 + 0.361 \operatorname{sen}(256^\circ.42'.\ 3'' + M) \\ & - 0.142 \operatorname{sen}(215^\circ.15'.\ 0'' + 2M) \\ & - 0.090 \operatorname{sen}(255^\circ.58'.58'' + 3M) \end{aligned}$$

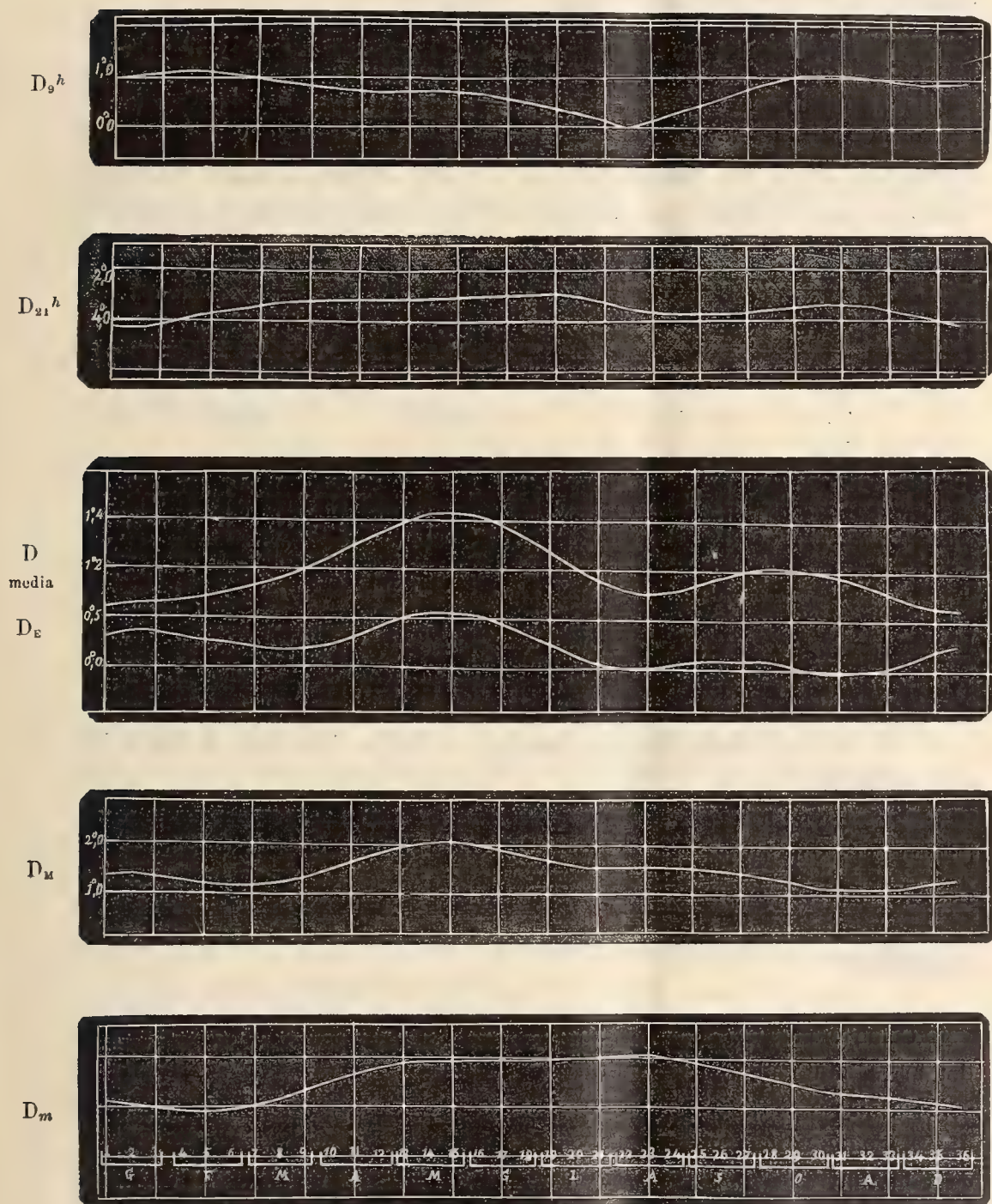
$$\begin{aligned} D_m = & +1.261 - 0.274 \operatorname{sen}(255^\circ.36'.\ 4'' + M) \\ & - 0.045 \operatorname{sen}(189^\circ.\ 2'.28'' + 2M) \\ & + 0.046 \operatorname{sen}(276^\circ.26'.59'' + 3M) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D_{21} = & +1.263 - 0.231 \operatorname{sen}(284^\circ.\ 3'.56'' + M) \\ & - 0.127 \operatorname{sen}(209^\circ.48'.\ 0'' + 2M) \\ & - 0.122 \operatorname{sen}(240^\circ.55'.\ 0'' + 3M) \end{aligned}$$

Le tabelle che seguono contengono per ciascuno dato il valore medio osservato all'Osservatorio di Rocca di Papa, il valore medio osservato all'Osservatorio di Monte Cavo, la relativa differenza osservata e la differenza regolarizzata colle formule anzidette. La temperatura media è stata ottenuta mediante la formula $\frac{M + m + 9^h + 21^h}{4}$.

DECADE	TEMPERATURA A 9h				TEMPERATURA A 21h				TEMPERATURA MEDIA			
	Rocca di Papa	Monte Cavo	R — M (O)	R — M (C)	Rocca di Papa	Monte Cavo	R — M (O)	R — M (C)	Rocca di Papa	Monte Cavo	R — M (O)	R — M (C)
1	2.94	1.74	+ 1.20	+ 0.97	3.02	1.86	+ 1.16	+ 0.84	2.93	1.78	+ 1.15	+ 1.04
2	4.08	3.27	+ 0.81	+ 1.02	3 99	3.10	+ 0.89	+ 0.83	4.15	3.04	+ 1.11	+ 1 05
3	3.42	2.29	+ 1.13	+ 1.07	3.60	2.20	+ 1.40	+ 0.87	3.65	2.47	+ 1.18	+ 1.06
4	4.46	3.37	+ 1.09	+ 1.09	4.54	3.32	+ 1 22	+ 0.96	4.40	3.29	+ 1.11	+ 1.07
5	4.33	3.53	+ 0.80	+ 1.09	4 33	3.36	+ 0.97	+ 1.07	4.40	3.50	+ 0.90	+ 1.08
6	4.66	3.64	+ 1.02	+ 1.06	4.78	3.69	+ 1.09	+ 1.18	4.86	3 78	+ 1.08	+ 1.10
7	5.04	4.19	+ 0.85	+ 1.00	5.19	3.87	+ 1.32	+ 1.28	5.25	4.14	+ 1.11	+ 1.12
8	7.30	6.17	+ 1.13	+ 0.93	7.03	5.73	+ 1.30	+ 1.42	7.41	6.18	+ 1.23	+ 1.16
9	6.99	6.27	+ 0.72	+ 0.85	7.14	5.73	+ 1.41	+ 1.42	7.37	6·21	+ 1.16	+ 1.19
10	7.97	7.31	+ 0.66	+ 0.78	7.77	6.37	+ 1.40	+ 1.45	8.16	7·03	+ 1.13	+ 1.24
11	9.37	8.57	+ 0.80	+ 0.78	8.96	7.44	+ 1.52	+ 1.45	9.46	8.12	+ 1.34	+ 1.30
12	11.10	10.30	+ 0.80	+ 0.72	10.46	9.10	+ 1.36	+ 1.45	11 19	9.76	+ 1.43	+ 1.34
13	11.35	10.90	+ 0.45	+ 0 72	10.63	9.13	+ 1.50	+ 1.44	11.31	10.08	+ 1.23	+ 1.39
14	13.00	12.21	+ 0.79	+ 0.72	12.33	10.66	+ 1.67	+ 1.45	12.99	11.64	+ 1.35	+ 1.42
15	12.43	11.29	+ 1.14	+ 0.70	13.06	11.33	+ 1.73	+ 1.46	13.49	11.88	+ 1.62	+ 1.42
16	16.03	15 43	+ 0.60	+ 0.66	15.50	14.16	+ 1.34	+ 1.50	16.43	15.14	+ 1.29	+ 1.42
17	15.90	15.12	+ 0.78	+ 0 58	15.32	13.79	+ 1.53	+ 1 52	16.14	14.72	+ 1.42	+ 1.38
18	17 97	18.06	— 0.09	+ 0.48	17.50	16.17	+ 1.33	+ 1.53	18 38	17.05	+ 1.33	+ 1.33
19	19.93	19.56	+ 0.37	+ 0.36	19.37	17.71	+ 1.66	+ 1.53	20.24	18.80	+ 1.44	+ 1.27
20	20.07	19.67	+ 0.40	+ 0.26	19.60	17.93	+ 1.67	+ 1.48	20.40	19.05	+ 1.35	+ 1.21
21	18.96	18.61	+ 0.35	+ 0.18	20.41	18.83	+ 1.58	+ 1.41	20.76	19.50	+ 1.26	+ 1.16
22	19.44	19.28	+ 0.16	+ 0.06	19.01	17.74	+ 1.27	+ 1.32	19.78	18.72	+ 1.06	+ 1.12
23	19.36	19.00	+ 0.36	+ 0.19	19.15	17.66	+ 1.49	+ 1.22	19.77	18.67	+ 1.10	+ 1.10
24	17.62	17.31	+ 0.31	+ 0.29	19.10	18.03	+ 1.07	+ 1.17	19.71	18.57	+ 1.14	+ 1.12
25	19.17	18.97	+ 0.20	+ 0.45	19.06	17.86	+ 1.20	+ 1.14	19.67	18.65	+ 1.02	+ 1.14
26	17.46	16.77	+ 0.69	+ 0.62	16.93	15.77	+ 1.16	+ 1.14	17.69	16.51	+ 1.18	+ 1 17
27	16.20	15.27	+ 0.93	+ 0.79	15 53	14 37	+ 1.16	+ 1.18	16.20	15.02	+ 1.18	+ 1.20
28	14 70	13.60	+ 1.10	+ 0.94	14.30	13.10	+ 1.20	+ 1.22	14 68	13.42	+ 1.26	+ 1.22
29	13 03	12.01	+ 1.02	+ 1.03	12.72	11.33	+ 1.39	+ 1.27	13.04	11.70	+ 1.34	+ 1.21
30	11.21	10.35	+ 0.86	+ 1.08	12.14	11.00	+ 1.14	+ 1.32	12.13	10.99	+ 1.14	+ 1.20
31	11.86	10.97	+ 0.89	+ 1.08	11.64	10.09	+ 1.55	+ 1.33	11.93	10.70	+ 1.23	+ 1.18
32	9.47	8.44	+ 1.03	+ 1.04	9.02	8.03	+ 0.99	+ 1.27	9.40	8.27	+ 1.13	+ 1.15
33	7.10	5.80	+ 1 30	+ 0.99	6.61	5.44	+ 1.17	+ 1.22	6.80	5.67	+ 1.13	+ 1.12
34	6.52	5.50	+ 1.02	+ 0.94	6.66	5.37	+ 1.29	+ 1.11	6.64	5.48	+ 1.16	+ 1.08
35	5.99	4.97	+ 1.02	+ 0.92	6.07	5.10	+ 0.97	+ 1.01	5.89	4.93	+ 0.96	+ 1.06
36	3.31	2.17	+ 1.14	+ 0.94	3.60	2.50	+ 1.10	+ 0.91	3.67	2.53	+ 1.14	+ 1.05

DECADE	TEMPERATURA MASSIMA				TEMPERATURA MINIMA				ESCURSIONE			
	Rocca di Papa	Monte Cavo	R — M (O)	R — M (C)	Rocca di Papa	Monte Cavo	R — M (O)	R — M (C)	Rocca di Papa	Monte Cavo	R — M (O)	R — M (C)
1	4.97	4.02	+ 0.95	+ 1.34	0.79	—0.51	+ 1.30	+ 1.02	4.18	4.53	— 0.35	+ 0.32
2	6.19	4.58	+ 1.61	+ 1.35	2.33	+ 1.19	+ 1.14	+ 0.99	3.86	3.39	+ 0.47	+ 0.36
3	6.00	4.68	+ 1.32	+ 1.32	1.57	0.72	+ 0.85	+ 0.96	4.43	3.96	+ 0.47	+ 0.36
4	6.74	5.61	+ 1.13	+ 1.27	1.87	0.88	+ 0.99	+ 0.94	4.87	4.73	+ 0.14	+ 0.31
5	7.11	5.88	+ 1.23	+ 1.22	1.82	1.22	+ 0.60	+ 0.94	5 29	4.66	+ 0.63	+ 0 28
6	7.63	6.34	+ 1.29	+ 1.18	2.38	1.45	+ 0.93	+ 0.96	5.25	4.89	+ 0.36	+ 0.24
7	8.16	6.78	+ 1.38	+ 1.18	2.61	1.72	+ 0.89	+ 1.00	5.55	5.06	+ 0.49	+ 0.18
8	10.42	9.07	+ 1.35	+ 1 22	4.88	3.74	+ 1.14	+ 1.07	5.54	5.33	+ 0.21	+ 0.15
9	10.88	9.49	+ 1.39	+ 1.32	4.49	3 36	+ 1.13	+ 1.15	6.39	6.13	+ 0.26	+ 0.17
10	11.38	10 21	+ 1.17	+ 1.47	5.52	4.24	+ 1.28	+ 1.24	5.86	5.97	— 0.11	+ 0.23
11	13.08	11.50	+ 1 58	+ 1.64	6.44	4.98	+ 1.46	+ 1.32	6.64	6.52	+ 0.12	+ 0.32
12	14.82	12.64	+ 2.18	+ 1.80	8.39	7.00	+ 1.39	+ 1.39	6.43	5.64	+ 0.79	+ 0.41
13	14.91	13.33	+ 1.58	+ 1.94	8.36	6.96	+ 1.40	+ 1.44	6.55	6.37	+ 0.18	+ 0.50
14	16.74	15.20	+ 1.54	+ 2.03	9.90	8.51	+ 1.39	+ 1.47	6.84	6.69	+ 0.15	+ 0.56
15	17.48	15.42	+ 2.06	+ 2.05	11.02	9.50	+ 1.52	+ 1.48	6.46	5.92	+ 0.54	+ 0.57
16	20.72	18.99	+ 1.73	+ 2 02	13.49	12.00	+ 1.49	+ 1.49	7.23	6.99	+ 0.24	+ 0.53
17	20.24	18.47	+ 1.77	+ 1.94	13.10	11.49	+ 1.61	+ 1.48	7.14	6.98	+ 0.16	+ 0.46
18	22.89	20 30	+ 2.59	+ 1.83	15.16	13.67	+ 1.49	+ 1.47	7.73	6.63	+ 1.10	+ 0.36
19	24 81	22.56	+ 2.25	+ 1.72	16.84	15.39	+ 1.45	+ 1.47	7.97	7.17	+ 0.80	+ 0.25
20	24.77	22.84	+ 1.93	+ 1.63	17.14	15.76	+ 1.38	+ 1.48	7.63	7.08	+ 0.55	+ 0.15
21	25.33	23.95	+ 1.38	+ 1 56	18.36	16.61	+ 1.75	+ 1.48	6.97	7.34	— 0.37	+ 0.08
22	23.82	22.67	+ 1.15	+ 1.53	16.83	15.16	+ 1.67	+ 1.53	6.99	7.51	— 0.52	0.00
23	23 80	22.57	+ 1.23	+ 1.53	16.77	15.45	+ 1.32	+ 1.49	7.03	7.12	— 0.09	+ 0.04
24	25.17	23.30	+ 1.87	+ 1.53	16.95	15.64	+ 1.31	+ 1.48	8.22	7.66	+ 0.56	+ 0.05
25	23.39	22.16	+ 1.23	+ 1.53	17.06	15.63	+ 1.43	+ 1.45	6.33	6.53	— 0.20	+ 0.08
26	21.18	19.80	+ 1.39	+ 1.51	15.19	13.70	+ 1.49	+ 1.41	5.99	6.10	— 0.10	+ 0.10
27	19.40	18.16	+ 1.24	+ 1.46	13.71	12.37	+ 1.34	+ 1.36	5.69	5.79	— 0.10	+ 0.10
28	17.49	15.91	+ 1.58	+ 1.39	12.23	11.07	+ 1.16	+ 1.31	5.26	4 84	+ 0.42	+ 0.08
29	15.68	14 13	+ 1.55	+ 1.30	10.75	9.27	+ 1.48	+ 1.25	4.93	4.86	+ 0.07	+ 0.05
30	14.90	13 60	+ 1.30	+ 1.22	10.26	8.99	+ 1 27	+ 1.20	4.64	4.61	+ 0.03	+ 0.02
31	14.28	12.92	+ 1.36	+ 1.16	9.95	8.83	+ 1.12	+ 1.17	4.33	4.09	+ 0.24	— 0.01
32	11.67	10.28	+ 1.39	+ 1.14	7 43	6.33	+ 1.10	+ 1.14	4.24	3.95	+ 0.29	0.00
33	8.96	7.86	+ 1.10	+ 1.15	4.52	3.56	+ 0.96	+ 1.12	4.44	4.30	+ 0.14	+ 0.03
34	8.71	7.50	+ 1.21	+ 1.19	4.67	3.53	+ 1 14	+ 1.10	4.04	3.97	+ 0.07	+ 0.09
35	7.88	6.91	+ 0.97	+ 1.25	3.62	2.75	+ 0.87	+ 1.07	4.26	4.16	+ 0.10	+ 0.18
36	6.00	4.78	+ 1.22	+ 1.31	1.76	0.67	+ 1.09	+ 1 04	4.24	4 11	+ 0 13	+ 0.27

Per rendere più manifesta la variazione delle diverse differenze, abbiamo rappresentato graficamente i valori superiormente ottenuti prendendo come ordinate i diversi valori del grado, per ascisse le varie decadi.

Uno sguardo alle dette curve permette di trarre le seguenti conclusioni:

1.° La curva relativa alle differenze tra le temperature massime ha un andamento presso a poco identico a quello della curva relativa alle dif-

ferenze tra le temperature minime. Nella prima l'andamento della curva dal massimo principale al massimo secondario è molto ben spiccato facendo risaltare il frapposto minimo secondario. Al massimo principale di D_M corrisponde il minimo secondario di D_m e viceversa.

2. La curva della escursione presenta due massimi uno principale, uno secondario e due minimi. Si avvicina molto all'andamento della curva relativa a D_M.

3. Le curve delle D_9 e D_{21} quantunque corrispondenti a osservazioni simultanee, hanno un andamento non identico. Dappima hanno un andamento inverso e mentre la D_9 discende, la D_{21} si innalza; dopo la decade 23ª assumono lo stesso andamento.

Esaminando i valori delle curve le epoche, durante le quali si verificano gli estremi e i valori medî, sono le seguenti:

	MASSIMO	MINIMO	MEDIO
D_M	22ª decade	4ª, 5ª decade	10ª decade
D_m	15 »	32 »	10 »
D_E	15 »	31 »	10 »
D_9	4, 5 »	22 »	11, 10 »
D_{21}	18, 19 »	1, 2 »	29, 32 »
D_{media}	14, 15 »	1 »	9 »

Dal quale prospetto è agevole dedurre le seguenti conclusioni:

1. La data della minima differenza di D_m coincide con quella della massima di D_9 e viceversa.

2. Le date della massima, minima e media differenza di D_M e D_E sono coincidenti.

3. La data della minima differenza di D_{21} è poco diversa dalla data della minima differenza di D_{media} e la data della massima differenza di D_{media} è coincidente colla data della minima differenza di D_M.

4. Le date dei valori medî delle D_M, D_m, D_9, D_E, D_{media} sono quasi coincidenti.

Come è noto quanto più una regione è elevata al disopra del livello del mare, tanto minore è lo strato di aria che dovrà attraversare la radiazione solare e tanto maggiore lo spessore che incontra il raggiamento terrestre. Sembra dunque a prima vista, che i massimi debbono essere elevati ed i minimi abbassati sotto l'influenza dell'altitudine e che perciò la differenza tra le temperature massime debba avere carattere diverso alla differenza tra le temperature minime. Invece dalle nostre osservazioni non si presenta questa differenza, le relative curve hanno andamento quasi uguale e in entrambe i valori massimi si trovano nei mesi centrali e i valori minimi nei mesi estremi.

Quando l'aria è calma e trasparente, la superficie del suolo possiede un grande potere assorbente e un grande potere emissivo, perciò si riscalda di giorno e si raffredda di notte con una certa intensità. Durante il giorno l'aria per il riscaldamento diventa più leggera, si innalza lentamente lungo le pendenze e durante la notte per il forte potere emissivo del suolo si raffredda; diviene più pesante trasportandosi al fondo delle valli e genera così un richiamo di aria fredda degli strati superiori che dominano la sommità. Essendo l'aria supposta trasparente, i fenomeni termici correlativi di compressione e di dilatazione non hanno il tempo di prodursi e sono mascherati dagli effetti delle radiazioni solari o del raggiamento notturno. Ma se, pur essendo trasparente, l'aria è agitata, il riscaldamento del suolo e il raffreddamento si trovano sopraffatti dal movimento delle correnti aeree le quali, si può dire, che impongano al suolo la temperatura che conviene alla sua posizione. Allora i massimi e i minimi di due stazioni situate a differente altezza differiranno meno di quando vi è calma atmosferica perchè vengono escluse le influenze locali.

Se l'atmosfera è molto agitata e non è trasparente, l'azione del suolo si trova quasi annullata. Allora il suolo prende la temperatura dell'aria e tanto più esattamente quanto più intensi sono i venti; si produce allora un decremento molto regolare con l'altitudine, tanto durante il giorno che durante la notte.

Dimodochè in quella località dove l'inverno, e talvolta l'autunno, sogliono presentarsi con molta frequenza nuvolosi e sogliono dominare intense correnti atmosferiche, la decrescenza di temperatura con l'altitudine, tocca in quelle epoche valori più piccoli di quelli relativi alle altre epoche. E siccome le condizioni meteorologiche delle nostre stazioni si presentano come ora è stato detto, possiamo così renderci benissimo ragione dell'andamento dei relativi valori.

La curva relativa a D_9 si differenzia da tutte le altre; i maggiori valori si hanno nei mesi centrali e i minori valori nei mesi estremi; andamento identico a quello trovato da Blanford per l'India considerando la variazione della temperatura media con l'altezza.

Da molti studî fatti all'uopo, disponendo dei termometri a varia altezza, si è visto che uno strato di temperatura massima si eleva a misura che il sole si innalza sull'orizzonte. Ora siccome le nove ore, istante in cui si fanno le osservazioni nell'inverno e nell'autunno sono piuttosto vicine alle ore del sorgere del sole, e nell'estate e nell'inverno molto lontani, risulta chiaro che nelle prime stagioni l'elemento temperatura si trova nei due strati atmosferici in condizioni molto differenti, mentre nelle stagioni centrali la temperatura ha avuto tempo per essersi distribuita regolarmente. L'escursione della temperatura raggiunge valori molto più piccoli, il che fa supporre che

la variazione diurna della temperatura a Monte Cavo è poco differente da quella di Rocca di Papa.

Ciò è dovuto evidentemente alla presenza dei numerosi boschi che circondano il Monte Cavo. Poichè una grande estensione di piante di alto fusto costituisce un ostacolo alla circolazione dell'aria su questa superficie, è una specie di veste che si oppone sia all'assorbimento del calore solare sia al raggiamento notturno, e quindi alle variazioni molto brusche della temperatura.

La curva della temperatura media raggiunge minori valori nei periodi estremi dell'anno e nelle decadi 21, 22 e 23.

Per trovare la ragione di tale andamento, ricordiamo che allorquando un terreno ha assorbito dell'acqua sino ad una certa profondità, il che avviene dopo un periodo piovoso, i raggi solari penetrando nell'interno incontrano un mezzo di una capacità calorifera assai considerevole, poichè essa si trova aumentata da quella dell'acqua infiltrata. Allora una notevole parte del calore incidente essendo impiegato alla vaporizzazione dell'acqua, l'energia calorifera renderà più bassi i massimi del giorno. Durante la notte la terra non può restituire all'aria che il calore che non è stato assorbito dalla evaporazione; ed essendo in tali casi minore la quantità di calore irradiato, ne avviene che la temperatura subisce poche variazioni. E siccome nella nostra regione in inverno e in autunno le pioggie sono abbondanti e si hanno molte piante, la temperatura diurna subirà minori variazioni nelle dette epoche che nelle altre.

Esaminiamo i diversi valori ottenuti per le varie curve.

I valori medî sono tutti positivi il che significa, come era del resto da prevedersi, essere la temperatura di Rocca di Papa in media più elevata della temperatura osservata a Monte Cavo.

In Italia il Lugli studiando la temperatura a diverse altezze, ha trovato una decrescenza di 0°,58 ogni 100 metri per il versante Apennino centrale e meridionale. Poichè il nostro dislivello è quasi di 200 metri, il decremento della temperatura dovrà essere in media annua di 1°,16.

Il nostro valore medio annuo della temperatura media osservata è di 1°,21, mentre il calcolato è 1°,19; valori molto vicini a quello che si dovrebbe avere secondo i trovati del Lugli. Abbiamo un'oscillazione annua di 0°,38, passando da un massimo di 1°,42 ad un minimo di 1°,04; il valore dell'escursione secondo il Lugli sarebbe di 0°,44.

I valori relativi a 21^h si scostano poco dal valore che spetterebbe teoricamente, poichè abbiamo come valore medio 1°,25; però la oscillazione si scosta perchè tocca il valore di 0°,70 con un massimo di 1°,55 e un minimo di 0°,85.

Relativamente al massimo abbiamo valori molto differenti che oscillano

da 2°,03 a 1°,13 con una escursione di 0°,90; il che vuol dire che le condizioni locali hanno più influenza per esso estremo.

I minori valori si hanno per le osservazioni di 9^h. Risulta evidente, adunque, come i minori decrementi si hanno colle osservazioni simultanee eseguite a 9^h.

Dal nostro esame se da una parte risultano chiariti i varî andamenti delle curve, apparisce chiaro come anche per piccole differenze di altezze di punti situati in posizione elevata sul suolo, il decremento termico calcolato dal Lugli si discosta poco dal valore che risulta dalle osservazioni medie dirette.

Chimica. — *Azioni chimiche del radio.* Nota di G. PELLINI e M. VACCARI, presentata dal Corrispondente R. NASINI [1].

In questa Nota noi descriviamo alcune esperienze eseguite allo scopo di iniziare uno studio di comparazione fra le azioni chimiche provocate dai raggi luminosi e da tutte le altre specie di raggi a noi noti, e quelle azioni che possono ottenersi con le radiazioni complesse emesse dal radio.

Noi conosciamo già una serie numerosa di azioni chimiche operate dal radio, ma ben poco di quello che è noto ci permette di mettere in evidenza la natura delle azioni chimiche che i raggi del radio possono favorire, e di stabilire in questo indirizzo l'identità loro coi raggi già precedentemente conosciuti.

Le principali azioni provocate dai raggi del radio si trovano raccolte nei noti libri di H. Becquerel, *Recherches sur une propriété nouvelle de la matière*, anno 1903, pag. 248; e di S. Curie, *Recherches sur les substances radioactives*, 1904, pag. 102. Riferiamo qui gli ultimi lavori comparsi su questo argomento.

W. B. Hardy e miss E. G. Willkock [2] hanno trovato che una soluzione di iodoformio in cloroformio, sotto l'azione della luce e dell'ossigeno disciolto, viene decomposta con ossidazione del iodoformio e liberazione dello iodio.

Questo metodo perciò costituisce un reattivo sensibilissimo per l'ossigeno. Le tre specie di raggi del radio hanno azione sopra il iodoformio, ed i raggi X posseggono pure tale potere.

H. I. H. Fenton [3] ha osservato che con 50 mgr. di bromuro di radio la velocità di decomposizione dell'acqua ossigenata viene raddoppiata.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Padova

[2] Zeit. für phys. Chemie, XLVII (1904), pag. 347.

[3] Proc. Cambr. Phil. Soc. *12*, V, 424.

Skinner [1] osserva la trasformazione del solfato mercuroso in una varietà bruna sotto l'azione del radio. La stessa alterazione si osserva coi raggi ultra-violetti dello spettro solare e dell'arco voltaico.

Le nostre ricerche vennero condotte con cinque milligrammi di bromuro di radio fornitici dalla ditta R. Sthamer di Hamburg, chiusi in una ampollina di vetro.

Per mettersi al sicuro dal fatto che le azioni da noi sperimentate non avessero ad essere provocate dalla debole radiazione luminosa del nostro preparato, come risulta dalle osservazioni di Berthelot [2], il quale notò la decomposizione dell'anidride iodica e dell'acido nitrico monoidrato solo con tubi non protetti dalla luce di fosforescenza, l'ampollina di vetro venne coperta completamente con una sottilissima lamina di alluminio ed il tutto chiuso in un tubo sottilissimo di vetro saldato alla lampada. In questo modo è evidente però come non si possa parlare di azione complessiva dei raggi del radio, essendo i raggi α completamente trattenuti dalla doppia parete di vetro e dalla lamina di alluminio, ed in parte trattenuti anche i raggi β, almeno i più deviabili.

Dapprima si provò l'efficacia del nostro preparato esperimentando sopra reazioni già osservate da altri. Esse furono quelle di H. Becquerel [3] sopra il liquido attinometrico ad ossalato mercurico e quello della azione ossidante già citata sulla soluzione di iodoformio in cloroformio. Il nostro preparato si mostrò efficacemente attivo, avendosi potuto constatare, sia la rapida separazione dello iodio dal iodoformio, sia la visibile formazione dopo 24 ore di calomelano per riduzione del cloruro mercurico in presenza di acido ossalico.

Durante le nostre ricerche ci si è presentata l'occasione di fare una osservazione assai interessante, che non crediamo, per quanto è a nostra conoscenza, sia stata fatta in precedenza da altri. Essa si riferisce alla colorazione assunta dal tubetto esterno di vetro entro cui era racchiusa l'ampollina pure di vetro contenente il bromuro di radio, ricoperta a sua volta dalla sottile lamina di alluminio. L'ampollina così ricoperta veniva immersa nelle soluzioni, di cui parleremo in appresso, in senso verticale e nello stesso tempo il sale di radio veniva a trovarsi sempre nella stessa posizione di fondo dell'ampollina.

La parete di fondo dell'ampollina dove si trovava il sale di radio era di spessore maggiore che non alle pareti laterali: inoltre la sottile lamina di alluminio era accartocciata sul fondo per modo da presentare uno spes-

(1) Proc. Cambr. Phil. Soc. *12*, 260.
(2) Comptes Rendus, *133*, 659 (1901).
(3) Comptes Rendus, *133*, 709 (1901).

sore triplo che non alle pareti. Lo spessore della lamina di alluminio era circa 0,05 millimetri.

I raggi del radio uscenti dall'ampollina andavano a colpire irregolarmente, cioè con densità differente, le pareti del tubo di vetro esterno, e per la disposizione descritta sopra, la superficie di massima densità evidentemente si viene a trovare nella zona circolare sulle pareti laterali dove si trova il radio, i cui raggi colpiscono la detta zona normalmente. Ebbene questa zona dopo circa tre mesi di posa, si manifestò intensamente colorata in violetto. La colorazione va gradatamente sfumando verso il fondo del tubo di vetro: la parete laterale superiore ad una breve distanza dalla zona colorata apparisce completamente incolora. La colorazione persiste anche dopo parecchie settimane, e venne osservata anche in un'altra prova.

Se noi consideriamo la natura e le proprietà delle diverse radiazioni del radio, e richiamiamo alla memoria l'analogia fra i fenomeni di fosforescenza e le colorazioni dei vetri nei tubi a fortissima rarefazione produttori di raggi Röntgen, e i fenomeni simili presentati dal radio, potremo comprendere quale specie di raggi hanno prodotto, almeno in parte predominante, la colorazione sopra descritta.

I raggi catodici identici ai raggi β del radio, come i raggi X [1] a cui si riferiscono i raggi γ (raggi X di grande penetrazione) producono colorazioni permanenti nel vetro.

Per i *Kanalstrahlen* di Goldstein paragonabili ai raggi α è stato osservato dall'Arnold [2] che producono la luminescenza delle diverse sostanze e che il vetro colpito da essi luccica in rosso-giallastro: non è stata osservata una colorazione permanente. In ogni modo nel caso nostro non si può parlare affatto di raggi α essendo assorbiti completamente dalla prima parete di vetro, protetta anche dalla lamina di alluminio. Si tratterà perciò di raggi β e γ.

I sigg. Curie [3] che per i primi osservarono il fenomeno della colorazione del vetro sotto l'azione del radio in tubi di vetro non piombiferi, asseriscono che la tinta quasi nera al contatto del sale attivo, va diminuendo di intensità mano mano che penetra nella parete, fino ad apparire violetta. P. Villard [4] ha studiato lo stesso fenomeno nei tubi a vuoto. Lo spazio di fronte all'anticatodo era in parte ricoperto da una lamina di alluminio sottile. Egli potè constatare che là dove i raggi catodici e raggi X colpiscono insieme, il vetro si colora in nerastro, mentre che dove agiscono i soli raggi X, che hanno attraversato la lamina d'alluminio, il vetro si colora in

(1) Comptes Rendus, *129*, p. 882.

(2) Wied. Ann., t. LXI, p. 318 (1897).

(3) M. et Mme Curie, Comptes Rendus, *129*, p. 824 (1899).

(4) Comptes Rendus, *129*, p. 882-883 (1899).

violetto. Nel caso del radio, riportandosi a queste osservazioni, il colore nerastro della parete interna, sembrerebbe dovuto essenzialmente ai raggi β i più deviabili e meno penetranti. Nella parte esterna prevarrebbe l'azione dei raggi γ. Dunque noi, in sostanza, abbiamo ripetuto col radio quanto Villard ebbe a fare coi raggi catodici e Röntgen: la colorazione quindi del secondo tubetto, volendosi tenere stretti ai risultati delle esperienze degli autori sopra citati, dovrebbe essere prodotta dai soli raggi γ.

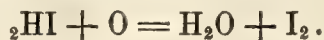
I raggi β meno deviabili e molto penetranti non hanno che una debole azione fisica e chimica, come venne osservato dal Becquerel [1] a proposito di alcune esperienze fotografiche. Nel caso nostro i raggi β che escono dal primo tubo di vetro e dalla lamina di alluminio, devono essere appunto i meno deviabili e quindi è poco probabile che una parte della colorazione sia dovuta ad essi.

Invece non possiamo dire altrettanto sull'azione che possono aver esercitato nella colorazione del vetro i raggi secondarî originatisi in seguito all'azione assorbente della parete di vetro e della lamina di alluminio. Il Becquerel nel suo libro, già più volte citato, a pag. 164 dice: « Un petit « tube de verre contenant du radium émet des rayons de toute déviabilité, « rayons dont une notable partie est un rayonnement secondaire excité dans « le verre du tube, et qui pourrait être partiellement arrêté par un second « tube de verre semblable au premier ». Non si può dunque escludere che all'azione predominante dei raggi γ sulla colorazione del secondo tubo di vetro si aggiunga anche l'azione di questi raggi secondarî.

La diversità della colorazione sul fondo del tubo esterno e sulla parete laterale, vengono spiegate dalla variazione nella densità dei raggi in seguito all'assorbimento esercitato dalle pareti stesse, e la loro distribuzione sopra una superficie maggiore.

Fra le azioni chimiche provocate dalla luce e che tentavamo di provocare col radio, noi abbiamo studiato a preferenza quelle che sono più sensibili e che formano le comuni soluzioni o miscugli attinometrici.

1°. *Decomposizione dell'acido iodidrico.* — È noto come la soluzione acquosa di questo acido si decompone rapidamente secondo l'equazione

$$2HI + O = H_2O + I_2 .$$

La decomposizione avviene anche allo scuro ed è accelerata dalla luce.

20 cmc. di una soluzione acquosa incolora di acido iodidrico al 40 % vennero posti in un piccolo cilindro di vetro a tappo smerigliato con immersovi il tubetto di sale di radio rivestito nel modo sopra descritto. Il cilindro di vetro avvolto in carta nera era posto in una scatola di cartone

[1] H. Becquerel, *Recherches sur une propriété nouvelle de la matière*, pag. 221.

internamente annerita ed a pareti robuste. Nella stessa camera ad una distanza di circa 3 metri venne posta una soluzione di confronto senza radio nelle identiche condizioni.

La temperatura era uguale nelle due soluzioni.

Dopo quattro giorni la soluzione esposta all'azione del radio era visibilmente più colorata della soluzione campione.

Vennero anche fatte misure quantitative allo scopo di conoscere quale fosse il rapporto fra la velocità di scomposizione dell'acido iodidrico solo e influenzato dal radio. Benchè i valori trovati siano poco concordanti fra loro, pure se si pone $= 1$ la velocità di scomposizione dell'acido iodidrico all'oscurità, essa diventa sotto l'azione del radio $= 1{,}10$ circa.

2°. *Decomposizione dei ioduri alcoolici.* — Una soluzione di ioduro di propile in cloroformio al 18 °/₀ ed una di ioduro di isopropile pure in cloroformio al 16 °/₀ si decompongono facilmente alla luce e lentamente sotto l'azione del radio: mentre una soluzione campione rimase inalterata per tutto il tempo dell'esperienza. La colorazione è ben distinta dopo circa 10 giorni. Quale influenza abbia l'ossigeno sopra questa decomposizione non è stato ancora provato. Dalle osservazioni di Tyndall (¹) la luce solare e quella dell'arco voltaico provocherebbero la scomposizione indipendentemente dall'ossigeno.

3°. *Processo attinometrico di Niepce de S.t-Victor* (²). — Una mescolanza di nitrato d'uranile e acido ossalico si decompone alla luce con sviluppo di anidride carbonica. Una soluzione al $\frac{1}{2}$ °/₀ di nitrato d'uranile mescolata con un ugual volume di una soluzione al 2 °/₀ di acido ossalico venne prima saturata alla luce di anidride carbonica e poi sottoposta all'azione del radio. Dopo due giorni, esito negativo.

4°. *Processo attinometrico del Roussin* (³). — Si sperimentò con una soluzione di 2 p. di nitroprussiato sodico, 2 p. di cloruro ferrico e 10 p. di acqua. Dovrebbe formarsi il bleu di Berlino. Dopo 7 giorni si ebbe esito negativo.

5°. *Attinometro a gas cloro-idrogeno di Bunsen e Roscoe* (⁴). — Abbiamo rivolto con cura speciale la nostra attenzione sopra il miscuglio cloro-idrogeno, data la sua estrema sensibilità alla luce e l'esattezza delle misure che si possono fare.

Ci siamo costruito un apparecchio identico a quello classico di Bunsen e Roscoe, con una sola modificazione al *vaso da insolazione*, perchè si potessero fare le misure col radio. La modificazione consiste nel dare al vaso

(¹) Jahresb. 1868, pag. 108.

(²) Eder. Hand. d. Phot. (1891), pag. 370.

(³) Eder. Hand. d. Phot. (1891), pag. 382.

(⁴) Ostwald's Klassiker-Photochemische Untersuchungen von R. Bunsen und H. E. Roscoe, nn. 34-38.

da insolazione la forma di un piccolo recipiente di Dewar per conservare l'aria liquida. Nella provetta interna dove in un comune recipiente di Dewar si porrebbbe l'aria liquida, si poneva invece il tubetto di radio. La parete di vetro separante il radio dal miscuglio gassoso aveva uno spessore di circa 0,3 mm. Per quanto si riferisce alla preparazione del miscuglio, abbiamo seguito le indicazioni date da Bunsen e Roscoe, e la saturazione dell'acqua venne continuata per quattro giorni con la corrente fornita da quattro grandi elementi Grénet. L'apparecchio si trovava in una camera perfettamente oscura.

Le esperienze vennero eseguite col tubo protetto dalla debole radiazione luminosa del radio e perciò in modo tale che i raggi dovevano attraversare tre pareti di vetro sottile ed una lamina di alluminio; poi venne levato il tubetto di vetro esterno, infine la lamina di alluminio, per modo che agiva anche la debolissima luce di fosforescenza.

L'esito di parecchie esperienze, dove l'azione del radio venne prolungata anche per 48 ore, fu completamente negativo.

Data la durata dell'esposizione non è più possibile parlare di un periodo di induzione: ci siamo inoltre assicurati dopo ogni esposizione all'azione del radio, che il miscuglio si trovava nelle condizioni di massima sensibilità. Infatti un debole raggio di luce diffusa penetrante nella camera era sufficiente perchè dopo qualche minuto il menisco nel capillare si avesse a muovere e percorrerlo completamente. Il miscuglio veniva rigenerato mediante una elettrolisi di qualche ora.

Le oscillazioni debolissime osservate nella posizione del menisco durante qualche esperienza sono di tale ordine di grandezza da rientrare benissimo negli errori inevitabili di esperienza.

Le poche ricerche eseguite dimostrano come non tutte le reazioni chimiche provocate dalla luce, anche le più sensibili, possano venire provocate dal radio: ed è qui opportuno rammentare l'osservazione del Becquerel come il radio non abbia azione netta sopra il ioduro d'argento, nè sopra certe carte fotografiche le quali sono pure sensibili all'azione della luce ([1]).

Si potrebbe osservare come in alcune reazioni da noi studiate, l'azione del radio abbia durato troppo poco: ma il tempo d'azione è però assai grande quando si consideri il tempo impiegato dalla luce per provocare una reazione visibile.

L'azione del radio in confronto a quella della luce e delle altre radiazioni conosciute potrebbe probabilmente essere la seguente: che, in generale, non determini altro che quelle reazioni che vengono provocate fortemente dai raggi ultra-violetti e Röntgen, come avviene dei fenomeni di fosforescenza: che cioè quelle sostanze il cui spettro di eccitazione è formato dai raggi lu-

([1]) H. Becquerel, *Recherches* ecc., pag. 248.

minosi non divengono fosforescenti sotto l'azione del radio: mentre quelle sostanze che si illuminano per mezzo dei raggi violetti ed ultra-violetti, o sotto l'influenza dei raggi di Röntgen, divengono generalmente luminose sotto l'influenza dei raggi del radio (1). Così può spiegarsi la facile formazione di calomelano dal liquido attinometrico del Becquerel, che serve più specialmente a valutare l'intensità dei raggi ultra-violetti (2) e che avviene anche coi raggi X (3) e la mancanza di azione sul miscuglio cloro-idrogeno sul quale l'intensità delle diverse regioni dello spettro solare va decrescendo rapidamente verso la regione dell'ultra-violetto (4), ed è pure noto come secondo Rzewuski i raggi Röntgen non abbiano azione sicura (5). E noi potremo dire, che date le condizioni della nostra esperienza, anche una parte dei raggi β non deve avere nessuna azione.

Un fatto rimarchevole ci sembra di poter rilevare nelle azioni del radio: quello di favorire i processi di ossidazione. Infatti i raggi del radio agiscono come ossidanti sui prodotti del radio stesso, poichè il cloruro di radio-bario sviluppa composti ossigenati del cloro: il bromuro sviluppa del bromo: la colorazione del vetro è dovuta ad una ossidazione dei sali di piombo e manganese: la scomposizione del iodoformio e dell'acido iodidrico sono pure fenomeni di ossidazione.

Chimica. — *La determinazione quantitativa del tellurio per elettrolisi.* Nota di Giovanni Pellini, presentata dal Corrispondente R. Nasini (6).

In una Nota apparsa nei Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XII, 2° sem., serie 5ª, fasc. 8°, e più tardi nella Gazzetta Chimica del 1904, parte I, pag. 128, ho comunicato i risultati di una prima determinazione quantitativa del tellurio per via elettrolitica, allo scopo preciso ed evidente, come anche apparisce in fine di quella Nota, di studiare e perfezionare un metodo di analisi per la determinazione del peso atomico del tellurio. Lo studio venne continuato e fra breve tempo spero di poter comunicare i risultati completi delle mie ricerche. Se ora mi sono deciso a pubblicare questa seconda Nota, che riguarda i perfezionamenti apportati al metodo di

(1) H. Becquerel, *Recherches* ecc., p. 117.
(2) Eder. Hand. d. Phot. 1891, p. 378.
(3) Wiedemann's Beiblätter, XX, p. 1016 (1896).
(4) Ostwald's Klassiker ecc., n. 38, p. 101.
(5) Wiedemann's Beiblätter, XX, p. 1016 (1896).
(6) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Padova.

analisi elettrolitico, è perchè il sig. Gallo [1] ha iniziato una serie di lavori sul tellurio che hanno molto legame con le ricerche che io ho intrapreso da diverso tempo, fino da quando cioè il sig. Gallo era assistente nell' Istituto Chimico di Padova.

Una quantità rilevante di tellurio bene aderente si può deporre in un tempo relativamente breve con l' impiego del catodo rotante [2] ed una piccola variante al bagno da elettrolisi da me proposto. La disposizione dell'apparecchio è analoga a quella di Gooch e Medway. Come catodo venne impiegato un bicchiere cilindrico di platino avente una superficie esterna totale di cm^2 110. La superficie del catodo è matta. La rotazione viene determinata da un motorino ad aria calda.

Il tellurio venne purificato mediante trasformazione del tellurio puro, che si compera in commercio, in nitrato basico [3], trasformazione di questo in anidride tellurosa, precipitazione del tellurio con acido solforoso, e dopo fusione, in corrente di idrogeno, del tellurio così precipitato, venne purificato ulteriormente per ripetuta distillazione nel vuoto.

Tutti gli altri reattivi vennero da me preparati e purificati con tutta cura.

Una quantità pesata di tellurio viene sciolta nel bicchiere da elettrolisi in una quantità sufficiente di acido nitrico ($d = 1{,}25$), si scaccia l'acido nitrico a bagno maria, poi si aggiungono 10 cmc. di acido solforico concentrato, si riscalda alquanto tempo a bagno di sabbia e dopo aver lasciato raffreddare si aggiungono circa 30-40 cm. di una soluzione satura alla temperatura ordinaria di tartrato acido ammonico, si agita e si fa bollire fino a completa soluzione dell'acido telluroso, e poi si aggiunge tanta soluzione di tartrato fino al volume totale di cmc. 250.

Si elettrolizza alla temperatura di 60° con una densità di corrente $ND_{100} = 0{,}12$-$0{,}09$ Amp. e una differenza di potenziale agli elettrodi di 1,8-2,2 Volta. Il catodo ruota con una velocità di circa 800-900 giri al minuto. Si mantiene sempre il deposito di tellurio immerso nel liquido per aggiunta continua di acqua bollita e raffreddata in corrente di anidride carbonica. Dopo aver esclusa la presenza di tellurio nel bagno mediante la nota reazione con cloruro stannoso (circa 2 cmc. del liquido per aggiunta di HCl e $SnCl_2$ non devono dare dopo *qualche minuto* nessuna colorazione bruna), s'interrompe rapidamente l'elettrolisi e pure con molta rapidità, mentre il catodo ruota con piccola velocità, si lava il deposito con un getto di acqua bollita e raffreddata in corrente di anidride carbonica, poi si lava con alcool assoluto. Si secca in stufa a 90°-95° per dieci minuti e poi si pesa.

[1] R. Acc. dei Lincei, vol. XIII, 1° sem., pag. 713; Rendiconti della Società chimica di Roma, n. 14, p. 120, seduta del 24 luglio 1904.

[2] Gook e Medway, Zeit. für anor. Chemie, *35*, 414.

[3] P. Köthner, Liebig's Annalen, Band 319, p. 1.

La lavatura senza interrompere la corrente implica una grave causa di errore. Si osserva che mano mano che si procede alla lavatura e quindi alla diluizione del bagno, il tellurio passa in soluzione sotto forma probabilmente colloidale di colore bruno-violaceo. Una forma colloidale del tellurio venne pure osservata da A. Gutbier e F. Resenscheck ([1]) nella elettrolisi di una soluzione di acido tellurico per aggiunta di cianuro potassico. Io però finora ho semplicemente osservato il fenomeno senza studiarlo a fondo.

Ma quando si opera come è detto sopra non si può svelare nel bagno, e non sempre, altro che una reazione appena visibile e senza conseguenze sui risultati.

Tellurio pesato gr.	Tellurio trovato gr.	Differenza gr.	Densità di corrente per 100 cmq.	Temperatura	Durata in ore	Aspetto del deposito
0,7127	0,7120	— 0,0007	0,11 — 0,093	60°	8	grigio-nero opaco
1,1256	1,1247	— 0,0009	0,12 — 0,095	»	12 ½	»
0,6011	0,6001	— 0,001	0,11 — 0,097	»	7	»

Poichè si può depositare quantità di tellurio molto maggiore di un grammo, il metodo non si presta solo per analisi, ma anche alla purificazione del tellurio stesso, quando lo studio della separazione dagli altri elementi sia completo, come mi riservo di fare.

Geologia. — *Contributo allo studio dell'Eocene medio dei dintorni di Ostroviza in Dalmazia.* Nota del dott. Giotto Dainelli, presentata dal Socio C. De Stefani.

Chi legga il resoconto che dei suoi viaggi in Dalmazia scrisse l'abate Fortis, or più di un secolo addietro ([2]), resterà meravigliato della precisione colla quale egli descrive le varie località, notandone ogni particolare ed osservandone con fine discernimento fin le differenze litologiche, e le forme superficiali, e molti altri caratteri geografici e geologici. Così è del bacino dell'Ostrovica-bara, nella cui descrizione egli cita, quasi a guisa di elenco, numerosi pietrefatti, nei quali è facile riconoscere quanti e quali gruppi animali, ed anche generi, egli abbia avuto in mente di indicare; nè mancò di dare notizie in proposito nemmeno il Nutrizio ([3]).

Trascurando qualche citazione sporadica di fossili terziari, che si può tro-

([1]) Zeit. für anorg. Chemie, Band 40, p. 266.

([2]) Abate Alberto Fortis, *Viaggio in Dalmazia*, 1774.

([3]) P. Nutrizio Crisogono, *Notizie per servire alla Storia Naturale della Dalmazia*, Trevigi, 1780.

vare nelle relazioni del rilevamento geologico ufficiale della Dalmazia, ma che per lo più non è spinta oltre il genere, è stato dato di recente, per opera dell'Oppenheim [1], un elenco assai ricco di fossili dalmatini. Però, tali fossili, racimolati da varie collezioni pubbliche e private, non presentano unità di provenienza, nè, spesso, indicazioni esatte delle località dalle quali provengono; è certo si trovavano inclusi in terreni di età molto varia.

Or io ho potuto studiare una abbastanza ricca collezione di fossili, raccolti in parte dal prof. C. De Stefani, in parte da me stesso sul posto, e cioè in quell'Ostrovica-bara, che or ora citavo. È questa località una ristretta pianura paludosa, circondata da ogni parte da poggi poco elevati [2], e costituita quasi per intero da terreni d'alluvione, tra i quali solo spunta qua e là qualche testata di conglomerati. Questi invece si riscontrano abbondanti e ben stratificati alla base delle colline maggiori che limitano a nord ed a sud la pianura, e poi si ritrovano anche ad oriente del piano stesso, dove si ripetono spesso fin presso Scardona, alternando con un calcare assai marnoso, tenero, friabile, di colore giallognolo con marne chiare e con arenarie ad *Alveolina*. Al di sopra di tali conglomerati si ha un calcare marnoso, di colore giallastro, molto fossilifero, facilmente disgregabile in alcuni punti, ed in genere più sviluppato e potente nel fianco settentrionale della pianura, che non su quello opposto. Segue ancora in alto un calcare più compatto, leggermente arenaceo e sfaldabile, pure fossilifero, che sopporta un calcare grigio, in alti banchi, coronato, nelle colline settentrionali, da una potente massa di conglomerati. Gli strati, nelle due colline, sono immersi verso l'esterno della pianura.

Quanto all'età di questi terreni, non è difficile dedurla dallo studio dei fossili, che citerò tra breve; ma se si dovesse arguirla seguendo le opinioni degli autori che hanno precedentemente trattato della geologia dalmatina, si vedrebbe che tali terreni dovrebbero rientrare nel piano mediano dei tre che Stache [3] distingue nell'Eocene di Dalmazia, cioè nel « gruppo degli scisti marnosi, delle breccie di calcare nummulitico, e degli strati superiori del medesimo »; o negli « strati nummulitici superiori » di Kerner [4]. Schubert [5] li riferisce prima in generale all'Eocene medio; poi, in seguito [6], vi riconosce in parte un equivalente degli strati marini di Roncà nel Vicen-

(1) P. Oppenheim, *Ueber einige alttertiäre Faunen der Oesterr.-ung. Monarchie*, Beitr. zur Pal. und Geol. Oesterr.-Ung. und des Or. Bd. 13, Heft 3-4, 1901.

(2) Dainelli, *Di alcuni rumori naturali che si odono presso Bribir in Dalmazia*, Boll. della Soc. Geogr. Ital., fasc. 4-5, 1903.

(3) G. Stache, *Die liburnische Stufe und deren Grenz.-Horizonte*, Abhandl. d. k. g. Reichsanst. B. 8, 1889.

(4) F. Kerner, *Erläuterungen zur geologischen Karte Kistanje-Dernis*. Wien, 1901.

(5) R. J. Schubert, *Das Gebiet der Promninasch.* ecc.

(6) R. J. Schubert, *Vorlage des Kartenbl. Zaravecchia-Stretto*. Verhandl. d. k. k. g. Reichsanst. 1902, nn. 14-15.

tino. Oppenheim [1] infine fa alcune più sottili distinzioni, ponendo Dubraviza, presso Scardona, corrispondente al piano di San Giovanni Ilarione, ed Ostroviza, nella pianura della quale adesso ci occupiamo, al piano di Monte Postale, solo perchè ne conosce un *Cerithium vicentinum* Bayan, che è proprio di quella località del Veneto. Si osservi però che questa forma non è accompagnata, nell'elenco dato dall'Oppenheim, che da una sola altra specie della stessa località; quindi si dovrà riconoscere come sia azzardata la ipotesi di quell'autore, la quale si fonda su due sole forme.

Ed infatti la fauna che ho potuto studiare conta 175 specie: 27 di Corollari, 7 di Echinidi e 141 di Molluschi; si noti però che nella collezione, che ho presa in esame, esistono anche molti altri esemplari di Coralli, evidentemente di specie e di genere diversi, ma pei quali non mi fu possibile alcuna determinazione, perchè troppo imperfettamente conservati. Ma la presenza notevole di questo gruppo animale, abbondando in special modo le forme composte, dà buoni fondamenti per conoscere la profondità ed i caratteri del mare nel quale si depositarono i fossili in discorso.

Nella fauna malacologica abbondano le forme dei generi *Pecten*, *Arca*, *Lucina*, *Cardium*, *Trochus*, *Natica* e *Cerithium*.

I *Cerithium*, che costituiscono il genere di tutti più ricco per numero di specie e di individui, indicano altresì la non grande profondità del mare nel quale essi vissero; ed anche i *Pecten* e i *Trochus* e le *Lucinae*, benchè appartenenti a generi che dalla zona delle laminarie giungono a quella abissale, si può dire — dalle specie che ho studiato — che, per i caratteri loro, di dimensioni e di ornamentazione, abbiano dovuto vivere in zone abbastanza profonde sì, ma non certo profondissime.

Per conoscere l'età, alla quale poter riferire la fauna e quindi i terreni in discorso, bisogna esaminare le analogie che essa, o meglio le 118 specie note che vi ho riconosciute, presenta con altre faune fossili descritte già per l'innanzi. E si vedrà subito che le maggiori corrispondenze si hanno nel Vicentino, e più particolarmente: 28 specie sono presenti al Monte Postale, 48 nel piano di San Giovanni Ilarione, 58 in quello di Roncà, 29 in quello di Priabona, e 21 si trovano nei terreni oligocenici. Se poi si vuol sapere qual'è la varia proporzione, nella nostra fauna, delle specie che si trovano in un solo dei detti livelli del Vicentino, riscontreremo che 6 sono esclusive del Monte Postale, 10 son proprie del piano di San Giovanni Ilarione, altrettante di Roncà, 5 di Priabona e 3 infine sarebbero esclusivamente del l'Oligocene. Le analogie sono dunque di gran lunga maggiori con San Giovanni Ilarione e con Roncà, sia per il numero totale delle forme a comune, sia per quello delle specie caratteristiche; e, mentre ritengo che queste due località del Vicentino sieno coeve, e presentino solo differenze di *facies*,

[1] P. Oppenheim, *Altert. Faun.* ecc.

riconosco che la fauna dalmatina che ho loro paragonato ha, nei caratteri generali, maggiori somiglianze con la prima, che non con la seconda delle due ben note faune del Vicentino.

Tralascerò di esaminare in questa breve Nota preliminare, le analogie che la fauna di Ostrovica-bara presenta con altre già note; accennerò che esse sono grandissime con quelle del Friuli, d'Istria, Croazia, Dalmazia, Bosnia, Erzegovina; e poi d'Ungheria e di Rumelia; delle Alpi esterne; dei dintorni di Nizza e del bacino di Parigi, per non citare che le più importanti. Ma anche le secondarie, quali sarebbero quelle che si riscontrano con le faune di Bretagna, dei Pirenei, di Valognes, della Loira inferiore, delle Corbières (tutte in Francia), del Belgio, dell'Inghilterra, — in Europa; dell'Egitto, dell'Asia Minore, dell'Armenia, dell'India, — per citare località anche extra-europee, — non fanno che confermare le deduzioni cronologiche, che le analogie maggiori hanno permesso di trarre. E queste sono, che la presente fauna dalmatina ha vissuto in un mare costiero della parte superiore dell'Eocene Medio.

E con ciò, faccio seguire senz'altro l'elenco delle specie note da me osservate.

Heliopora Bellardii Haime.
Cyclolites rhomboideus Oppenheim.
" *Perezi* Haime.
Cycloseris cfr. *Vinassai* Oppenheim.
Turbinoseris dubravitzensis Oppenheim.
" *Pironai* D'Achiardi.
Cyathoseris dinarica Oppenheim.
Pironastraea discoides D'Achiardi.
Siderastraea funesta Brongniart.
Circophyllia gibba Oppenheim.
Pattalophyllia cyclolitoides Bellardi.
Rhabdophyllia fallax Oppenheim.
Colpophyllia flexuosa D'Achiardi.
" cfr. *Taramellii* D'Achiar.
Heliastraea friulana Oppenheim.
Trochosmilia Cocchii D'Achiardi?
" *alpina* Michelin.
Phyllosmilia calyculata D'Achiardi.
Parasmilia cornuta Haime.
Stephanosmilia D'Achiardii Oppenheim?
Barysmilia vicentina D'Achiardi.
Astrocoenia cfr. *spongilla* Oppenheim.
Stylophora distans Leymerie.
Trochocyathus Taramellii D'Achiar.
Millepora cfr. *dalmatina* Oppenheim.
Porocidaris Schmidelii Münster.
Micropsis Stachei Bittner.
Leiopedina Tallavignesi Cotteau.
Schizaster globulus Dames?
Macropneustes brissoides Leske?
Trachypatagus Meneghinii Desor.
Euspatangus formosus De Loriol.
Ostrea cfr. *supranummulitica* Zittel.
Anomia tenuistriata Deshayes.
Spondylus cfr. *multistriatus* Desh.
Chlamys Venetorum Oppenheim.
" cfr. *plebeia* Lamarck.
Septifer Eurydices Bayan.
Arca biangula Lamarck.
" cfr. *Perezi* Bellardi.
" *Cobellii* Vinassa de Regny.
" (*Barbatia*) *scabrosa* Nyst.
" " cfr. *Gottardi* Vinassa de Regny.

Arca (*Barbatia*) cfr. *filigrana* Deshay.
" (*Anadara*) *granulosa* Desayes.
Cardita cfr. *Baziniformis* Oppenheim.
Chama dissimilis Bronn.
Axinus cfr. *Brongniarti* Deshayes.
Lucina iallosa Lamarck.
" *ollyrica* Oppenheim.
" (*Miltha*) *Escheri* Mayer.
" " *mutabilis* Lamarck.
" " *gigantea* Deshayes.
" (*Cavilucina*) *elegans* Defrance.
Lucina (*Dentilucina*) *hermonvillensis* Deshayes.
" " *saxorum* Lamarck.
Corbis lamellosa Lamarck.
Cardium Rouaulti Bellardi.
" (*Trachycardium*) *gratum* Defrance.
" " *porulosum* Solander cfr.
" " *gigas* Defrance.
" (*Loxocardium*) *obliquum* Lamarck.
" (*Divaricardium*) *polyptychum* Bayan.
" (*Protocardium*) *semistriatum* Deshayes.
" (*Fragum*) *rachitis* Deshay.
Cyrena sirena Brongniart.
Tellina (*Moera*) *patellaris* Lamarck.
Solen plagioaulax Cossmann.
Pholadomya Puschi Goldfuss.
" cfr. *margaritacea* Sowerby.
Corbula (*Azara*) *exarata* Deshayes.
Teredo Tournali Leymerie.
Dentalium (*Entalis*) *grande* Deshay.
" cfr. *sulcatum* Lamarck.
Phasianella cfr. *turbinoides* Lamarck.
Liotia decipiens Bayan?
Delphinula cfr. *scobina* Brongniart.
Trochus cfr. (*Pyramis*) *semilaevigatus* De Gregorio.
" (*Monodonta*) *Zignoi* Bayan.
Nerita pentastoma Deshayes.
" cfr. (*Odontostona*) *mammaria* Lamarck.
Velates Schmidelianus Chemnitz.
Solarium cfr. *bistriatum* Deshayes.
Scalaria (*Pliciscala*) cfr. *Lamarckii* Deshayes.
Turritella asperula Brongniart.
Xenophora (*Tugurium*) cfr. *umbilicaris* Solander.
Natica (*Cepatia*) *cepacea* Lamarck.
" (*Ampullina*) *sigaretina* Lamarck.
" " *patulina* Munier-Chalmas.
" " *Vulcani* Brongn.
" " *parisiensis* D'Orbigny.
" " *incompleta*. Zittel
Rissoina (*Zebinella*) sp.
Diastoma costellatum Lamarck.
Melanatria vulcanica Schlotheim?
Cerithium lamellosum Bruguière
" *corvinum* Brongniart.
" *Fontis-Felsinae* Oppenheim?
" *gomphoceras* Bayan?
" *Diaboli* Brongniart.
" (*Vertagus*) *Chaperi* Bayan.
" (*Campanile*) *Lachesis* id.
" " *Vicetinum* id.
" (s. d.) *coracinum* Oppenheim.
" (*Potamides*) *pentagonatum* Schlotheim.
" " *Vulcani* Brongniart.
" " *corrugatum* id.

Cerithium (*Potamides*) *tristriatum* Lamarck.
" " *lemniscatum* Brongniart.
" " *Dal Lagonis* Oppenheim.
Strombus (*Oncoma*) *Tournoüeri* Bay.
Terebellum fusiforme Lamarck.
" (*Seraphis*) *sopitum* Solander.
Terebellum (*Mauryna ?*) *pliciferum* Bayan.
Rostellaria Crucis Bayan.
Cypraea (*Cyproglobina*) *corbuloides* Bellardi.
" (*Luponia*) *Proserpinae* Bay.
Cypraea (*Cypraedia*) *elegans* Defrance.
Voluta (*Volutolyria*) *Bezançonii* Bay.

V. C.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia sino al 18 settembre 1904.

Matematica. — *Sulle equazioni di Moutard con gruppi di soluzioni quadratiche.* Nota del Socio LUIGI BIANCHI.

1. Diciamo equazione di Moutard un'equazione a derivate parziali del 2° ordine del tipo

$$(1)\qquad \frac{\partial^2 \theta}{\partial u\, \partial v} = \mathrm{M}\theta,$$

dove M è una funzione assegnata delle due variabili indipendenti u, v.

È nota la generale *trasformazione di Moutard*, colla quale, mediante una soluzione particolare R della equazione (1), questa si trasforma nella equazione di Moutard contigua

$$(2)\qquad \frac{\partial^2 \overline{\theta}}{\partial u\, \partial v} = \overline{\mathrm{M}}\,\overline{\theta},$$

con

$$\overline{\mathrm{M}} = \mathrm{R}\frac{\partial^2}{\partial u\, \partial v}\left(\frac{1}{\mathrm{R}}\right).$$

Si passa da una soluzione θ della (1) alla corrispondente $\overline{\theta}$ della (2) con una quadratura secondo le formole

$$(3)\qquad \frac{\partial(\overline{\theta}+\theta)}{\partial u} = (\theta-\overline{\theta})\frac{\partial \log \mathrm{R}}{\partial u}\quad,\quad \frac{\partial(\overline{\theta}-\theta)}{\partial u} = -(\theta+\overline{\theta})\frac{\partial \log \mathrm{R}}{\partial v},$$

sicchè data θ la $\overline{\theta}$ contiene ancora una costante arbitraria.

Prendiamo ora un numero qualunque >1 diciamo $n+1$, di soluzioni

della (1) e siano
$$\theta_0\,,\,\theta_1\,,\,\theta_2\,\ldots\,\theta_n$$
$$\overline{\theta}_0\,,\,\overline{\theta}_1\,,\,\overline{\theta}_2\,\ldots\,\overline{\theta}_n$$

le corrispondenti soluzioni della (2), ciascuna fissata col fissare il valore della costante arbitraria contenutavi. Noi ci proponiamo ora di risolvere la questione seguente:

Può accadere che la trasformazione di Moutard conservi la somma dei quadrati delle $n+1$ soluzioni θ_i, che si abbia cioè

$$\sum_i^{0\ldots n} \theta^2{}_i = \sum_i^{0\ldots n} \overline{\theta}^2{}_i\,?$$

Poniamo in questa ipotesi

$$\sum_i^{0\ldots n} \theta^2{}_i = \sum_i^{0\ldots n} \overline{\theta}^2{}_i = \varrho \tag{4}$$

ed inoltre introduciamo un angolo σ tale che:

$$\sum_i^{0\ldots n} \theta_i\,\overline{\theta}_i = \varrho\cos\sigma \;(^1)\,. \tag{4*}$$

Se prendiamo le corrispondenti formole (3):

$$\frac{\partial(\overline{\theta}_i+\theta_i)}{\partial u} = (\theta_i-\overline{\theta}_i)\frac{\partial\log R}{\partial u}$$
$$(i=0\,,\,1\,,\ldots\,n)$$

e le moltiplichiamo una prima volta per θ_i, una seconda per $\overline{\theta}_i$ indi sommiamo rispetto ad i da o a n, otteniamo

$$\begin{cases} \dfrac{1}{2}\dfrac{\partial\varrho}{\partial u} + \displaystyle\sum_i^{0\ldots n}\theta_i\frac{\partial\overline{\theta}_i}{\partial u} = \quad \varrho(1-\cos\sigma)\dfrac{\partial\log R}{\partial u} \\[2ex] \dfrac{1}{2}\dfrac{\partial\varrho}{\partial u} + \displaystyle\sum_i^{0\ldots n}\overline{\theta}_i\frac{\partial\theta_i}{\partial u} = -\varrho(1-\cos\sigma)\dfrac{\partial\log R}{\partial u} \end{cases}$$

e queste sommate ci danno

$$\frac{\partial(\varrho\cos\sigma)}{\partial u} = -\frac{\partial\varrho}{\partial u}\,. \tag{5}$$

(1) Nell'ipotesi di funzioni e formole reali l'angolo σ sarà pure reale.

Similmente procedendo sulle seconde equazioni (3)

$$\frac{\partial(\bar{\theta}_i - \theta_i)}{\partial v} = -(\theta_i + \bar{\theta}_i)\frac{\partial \log R}{\partial v},$$

deduciamo le due

$$\left\{\begin{aligned} \sum_i^{0\ldots n}\theta_i\frac{\partial\bar{\theta}_i}{\partial v} - \frac{1}{2}\frac{\partial\varrho}{\partial v} &= -\varrho(1+\cos\sigma)\frac{\partial \log R}{\partial v} \\ -\sum_i^{0\ldots n}\bar{\theta}_i\frac{\partial\theta_i}{\partial v} + \frac{1}{2}\frac{\partial\varrho}{\partial v} &= -\varrho(1+\cos\sigma)\frac{\partial \log R}{\partial v} \end{aligned}\right.$$

e sottraendo

$$(5^*)\qquad \frac{\partial(\varrho\cos\sigma)}{\partial v} = \frac{\partial\varrho}{\partial v}.$$

Dalle (5), (5*) deduciamo

$$\frac{\partial^2\varrho}{\partial u\,\partial v} = 0,$$

indi

$$\varrho = U + V,$$

essendo U una funzione della sola u, V della sola v. Le equazioni stesse danno poi

$$\frac{\partial(\varrho\cos\sigma)}{\partial u} = -U' \quad , \quad \frac{\partial(\varrho\cos\sigma)}{\partial v} = V',$$

gli apici indicando derivate, e integrando si ha per $\cos\sigma$ la formola

$$(6)\qquad \cos\sigma = \frac{V - U + 2h}{U + V},$$

dove h indica una costante arbitraria. Insieme alla (6) conviene tenere presenti le equivalenti

$$(6^*)\qquad 1 - \cos\sigma = \frac{2(U-h)}{U+V} \quad , \quad 1 + \cos\sigma = \frac{2(V+h)}{U+V}.$$

Vediamo dunque intanto che: *se la trasformazione di Moutard conserva la somma dei quadrati delle $n+1$ soluzioni $\theta_0, \theta_1, \ldots \theta_n$, questa somma ha necessariamente la forma*

$$(7)\qquad \sum_i^{0\ldots n}\theta^2{}_i = U + V.$$

Quando una tale relazione sia verificata diremo, con Guichard, che

$$\theta_0 \,, \theta_1 \,, \theta_2 \,, \dots \theta_n$$

formano un *gruppo di soluzioni quadratiche* della equazione di Moutard.

Le trasformazioni cercate possono dunque aver luogo soltanto per equazioni di Moutard dotate di gruppi di soluzioni quadratiche, che vengano trasformati in altri gruppi di soluzioni quadratiche delle nuove equazioni.

Questi risultati preliminari conducono a proporre il problema generale seguente:

A) *Data un'equazione* (1) *di Moutard con un gruppo* $(\theta_0 \,, \theta_1 \,, \theta_0 \,, \dots \theta_n)$ *di* $n+1$ *soluzioni quadratiche, per le quali adunque*

$$\theta^2_0 + \theta^2_1 + \cdots + \theta^2_n = \mathrm{U} + \mathrm{V},$$

trovare tutte le trasformate contigue di Moutard, la somma dei quadrati delle cui soluzioni corrispondenti

$$\overline{\theta}_0 \,, \overline{\theta}_1 \,, \dots \overline{\theta}_n$$

conserva il medesimo valore $\mathrm{U} + \mathrm{V}$.

In questa Nota daremo la soluzione completa di questo problema e dimostreremo che esistono in effetto ∞^n tali trasformate contigue di Moutard. La loro ricerca dipende dall'integrazione di un sistema completamente integrabile di equazioni ai differenziali totali per n funzioni incognite, ossia dall'integrazione di equazioni differenziali ordinarie. Questo sistema possiede poi una notevole proprietà che semplicizza grandemente, come si vedrà, l'applicazione successiva del processo di trasformazione.

2. Prima di procedere alla risoluzione del nostro problema A) sarà opportuno indicarne il significato geometrico pei casi più semplici di $n=2$, $n=3$ (1).

Le equazioni di Moutard con gruppi di soluzioni quadratiche si presentano in effetto in varî problemi di geometria infinitesimale. Il primo e più semplice caso è quello delle equazioni di Moutard dotate di un gruppo di tre soluzioni quadratiche $\theta_0 \,, \theta_1 \,, \theta_2$ tali che $\theta^2_0 + \theta^2_1 + \theta^2_2 = 1$, riducendosi qui le funzioni U, V a costanti. La ricerca di queste equazioni equivale perfettamente a quella delle superficie pseudosferiche (di curvatura costante negativa) e la nota teoria delle trasformazioni di queste superficie risolve pel caso attuale il problema A), dimostrando che una tale equazione di Moutard possiede ∞^2 trasformate contigue della medesima specie, conformemente alla proprietà generale enunciata alla fine del n. 1.

Rimanendo ancora nel caso $n=2$, ma supponendo ora che U, V non siano più costanti, la ricerca delle equazioni di Moutard dotate di un gruppo

(1) Il caso $n=1$ è d'immediata risoluzione e non occorre insistervi.

di tre soluzioni quadratiche $\theta_0, \theta_1, \theta_2$ corrisponde a due problemi geometrici fra loro equivalenti e cioè:

1° alla costruzione di quelle congruenze rettilinee le cui due falde focali si corrispondono per linee assintotiche ed hanno in punti corrispondenti eguale curvatura,

2° alla ricerca di quelle superficie sulle quali esiste un sistema coniugato di linee che si conserva coniugato in una deformazione continua della superficie, ossia, come si dice brevemente, alla ricerca delle superficie con un sistema coniugato *persistente*.

Le questioni geometriche ora indicate furono da me trattate in una Memoria del 1890 (1) e si trovano riportate nel 2° volume delle mie *Lezioni di geometria differenziale* (pag. 74 e segg.).

Così pel caso $n = 2$ il problema A) era già completamente risoluto dalle indicate ricerche.

Anche per il caso seguente $n = 3$ il corrispondente problema della ricerca delle equazioni di Moutard con un gruppo di *quattro* soluzioni quadratiche $\theta_0, \theta_1, \theta_2, \theta_3$, tali cioè che sia

$$\theta^2_0 + \theta^2_1 + \theta^2_2 + \theta^2_3 = U + V,$$

ammette una notevole interpretazione geometrica, analoga alla precedente. Esso equivale alla ricerca delle superficie deformabili con sistema coniugato persistente *nello spazio ellittico*, o spazio di curvatura costante positiva. In particolare, quando le funzioni U, V si riducono a costanti, abbiamo le *superficie di Voss* dello spazio ellittico, cioè le superficie di questo spazio dotate di un doppio sistema coniugato di linee geodetiche. Un altro aspetto geometrico del problema stesso risulta dalle ricerche di Schur sulle varietà a tre dimensioni dello spazio euclideo a quattro dimensioni deformabili con continuità entro questo spazio (2). Come Schur dimostrò, il problema di trovare le ipersuperficie deformabili entro l' S_4 euclideo equivale appunto alla ricerca delle superficie con sistema coniugato persistente dello spazio ellittico a tre dimensioni, e si traduce dunque anch'esso nella ricerca delle equazioni di Moutard con gruppi di *quattro* soluzioni quadratiche. Le ricerche geometriche ora appena indicate in questa breve Nota verranno sviluppate in una mia Memoria di prossima pubblicazione negli Atti della Società dei XL.

(1) *Sopra alcune nuove classi di superficie e di sistemi tripli ortogonali*. Annali di matematica. serie 2ª, t. 18.

(2) È ben noto che in generale entro lo spazio euclideo ad n dimensioni, appena $n > 3$, le varietà ad $n - 1$ dimensioni (ipersuperficie) sono *indeformabili* (v. *Lezioni* ecc., vol. I, pag. 465).

Infine dobbiamo dire che il sig. Guichard, nelle sue belle ricerche: *Sur les systèmes orthogonaux et les systèmes cycliques* [1], particolarmente nell' ultima Memoria del 1903, si è occupato diffusamente delle equazioni di Moutard con gruppi di soluzioni quadratiche e ne ha fatto conoscere varie interessanti oroprietà.

3. Proseguendo ora l'analisi iniziata al n. 1, supponiamo che l'equazione (1) di Moutard possegga il gruppo di $n+1$ soluzioni quadratiche

$$\theta_0\,,\,\theta_1\,,\,\theta_2\,,\ldots\,\theta_n$$

legate dalla relazione

$$\theta^2{}_0+\theta^2{}_1+\theta^2{}_2+\cdots+\theta^2{}_n=\mathrm{U}+\mathrm{V}.$$

Se facciamo nella (1) un cambiamento proporzionale di funzione incognita ponendo

$$x=\frac{\theta}{\sqrt{\mathrm{U}+\mathrm{V}}}\,, \tag{8}$$

la (1) diventa

$$\frac{\partial^2 x}{\partial u\,\partial v}+\frac{\mathrm{V}'}{2(\mathrm{U}+\mathrm{V})}\frac{\partial x}{\partial u}+\frac{\mathrm{U}'}{2(\mathrm{U}+\mathrm{V})}\frac{\partial x}{\partial v}+\mathrm{F}x=0, \tag{9}$$

avendo posto

$$\mathrm{F}=-\mathrm{M}-\frac{\mathrm{U}'\,\mathrm{V}'}{4(\mathrm{U}+\mathrm{V})^2}\,. \tag{10}$$

Indicando con $x_0\,,x_1\,,\ldots x_n$ le soluzioni della (9) corrispondenti alle $\theta_0\,,\theta_1\,,\ldots\,\theta_n$ della (1), sicchè

$$x_i=\frac{\theta_i}{\sqrt{\mathrm{U}+\mathrm{V}}}\qquad (i=0\,,1\,,\ldots n),$$

avremo

$$\sum_i^{0,\ldots n} x^2{}_i=x^2{}_0+x^2{}_1+\cdots+x^2{}_n=1\,,$$

indi

$$\sum_i^{0\ldots n} x_i\frac{\partial x_i}{\partial u}=0\quad,\quad \sum_i^{0\ldots n} x_i\frac{\partial x_i}{\partial v}=0\,,$$

$$\sum_i^{0\ldots n} x_i\frac{\partial^2 x_i}{\partial u\,\partial v}=-\sum_i^{0\ldots n}\frac{\partial x_i}{\partial u}\frac{\partial x_i}{\partial v}\,.$$

Dopo ciò se moltiplichiamo la relazione

$$\frac{\partial^2 x_i}{\partial u\,\partial v}+\frac{\mathrm{V}'}{2(\mathrm{U}+\mathrm{V})}\frac{\partial x_i}{\partial u}+\frac{\mathrm{U}'}{2(\mathrm{U}+\mathrm{V})}\frac{\partial x_i}{\partial v}+\mathrm{F}x_i=0$$

[1] Annales de l'École Normale Supérieure, t. XIV (1897), t. XV (1898) e t. XX (1903).

per x_i e sommiamo da $i=0$ a $i=n$, ne deduciamo quest'altra espressione di F:

$$\text{(11)} \qquad F=\sum_i^{0\ldots n} \frac{\partial x_i}{\partial u}\frac{\partial x_i}{\partial v}.$$

Ciò premesso, costruiamo un determinante *ortogonale* d'ordine $n+1$:

$$\Delta=\begin{vmatrix} x_0 & x_1 & \ldots x_n \\ x_0^{(1)} & x_1^{(1)} & \ldots x_n^{(1)} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ x_0^{(n)} & x_1^{(n)} & \ldots x_n^{(n)} \end{vmatrix},$$

la cui prima riga è costituita dalle soluzioni $x_0, x_1, \ldots x_n$ della (9) e le altre da elementi $x_i^{(\lambda)}$, funzioni di u, v, scelti in guisa da formare il quadro di una sostituzione ortogonale, ma del resto arbitrarî. Per uniformità di notazione indicheremo anche la prima riga di Δ con

$$x_0^{(0)}, x_1^{(0)}, \ldots x_n^{(0)},$$

sicchè per convenzione $x_i^{(0)}=x_i$.

Così avremo le relazioni

$$\text{(12)} \qquad \sum_\lambda^{0\ldots n} x_\lambda^{(i)}\, x_\lambda^{(k)}=\varepsilon_{ik}\ (i, k=0, 1, \ldots n).$$

denotando ε_{ik} l'unità se $i=k$, e lo zero per $i \neq k$. Insieme alle (12) sussisteranno anche le formole corrispondenti per colonne:

$$\text{(12*)} \qquad \sum_\lambda^{0\ldots n} x_i^{(\lambda)}\, x_k^{(\lambda)}=\varepsilon_{ik}\ (i, k=0, 1, \ldots n).$$

Ora è ben noto, e risulta da considerazioni elementari, che le derivate rapporto ad u, v di ciascun elemento di Δ si esprimono linearmente ed omogeneamente per gli elementi della medesima colonna, con coefficienti che rimangono gli stessi per tutte le colonne. Questi coefficienti, che si dicono opportunamente le *rotazioni* relative a Δ, sono dati dalle formole:

$$\text{(13)} \qquad \begin{cases} p_{ik}=\sum_\lambda^{0\ldots n} x_\lambda^{(k)} \frac{\partial x_\lambda^{(i)}}{\partial u}=-\sum_\lambda^{0\ldots n} x_\lambda^{(i)} \frac{\partial x_\lambda^{(k)}}{\partial u} \\ q_{ik}=\sum_\lambda^{0\ldots n} x_\lambda^{(k)} \frac{\partial x_\lambda^{(i)}}{\partial v}=-\sum_\lambda^{0\ldots n} x_\lambda^{(i)} \frac{\partial x_\lambda^{(k)}}{\partial v}. \end{cases}$$

Ne risultano le formole

$$p_{ki} = -p_{ik} \quad , \quad q_{ki} = -q_{ik} ,$$

indi $p_{ii} = 0$, $q_{ii} = 0$.

Introdotte le rotazioni, le indicate formole per le derivate degli elementi di Δ si scrivono:

$$\text{(I)} \qquad \frac{\partial x_\lambda^{(i)}}{\partial u} = \sum_k^{0\dots n} p_{ik}\, x_\lambda^{(k)} \quad , \quad \frac{\partial x_\lambda^{(i)}}{\partial v} = \sum_k^{0\dots n} q_{ik}\, x_\lambda^{(k)} .$$

$$(i , \lambda = 0 , 1 , \dots n).$$

Le rotazioni p_{ik} , q_{ik} soddisfano poi alle relazioni differenziali seguenti, che sono le condizioni d'integrabilità per le (1):

$$\text{(II)} \qquad \frac{\partial p_{ik}}{\partial v} - \frac{\partial q_{ik}}{\partial u} = \sum_l^{0\dots n} (p_{lk}\, q_{il} - q_{lk}\, p_{il}) .$$

Queste sono relazioni generali a cui soddisfanno le rotazioni in ogni determinante ortogonale, ma nel caso nostro sussistono di più le seguenti:

$$\text{(III)} \qquad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial p_{ok}}{\partial v} &= - \frac{V'}{2(U+V)} p_{ok} - \frac{U'}{2(U+V)} q_{ok} + \sum_l^{0\dots n} p_{ol}\, q_{kl} \\ \frac{\partial q_{ok}}{\partial u} &= - \frac{V'}{2(U+V)} p_{ok} - \frac{U'}{2(U+V)} q_{ok} + \sum_l^{0\dots n} q_{ol}\, p_{kl} , \end{aligned} \right.$$

le quali dipendono dal fatto che nel caso attuale gli elementi della prima riga in Δ sono soluzioni della (9).

4. Preparate così le formole fondamentali, veniamo alla nostra ricerca supponendo che sia R una tale soluzione delle (1) da trasformare $\theta_0 , \theta_1 , \dots \theta_n$ in un nuovo gruppo $\overline{\theta}_0 , \overline{\theta}_1 , \dots \overline{\theta}_n$ di soluzioni quadratiche della (2), tali che sia

$$\sum_i^{0\dots n} \overline{\theta}_i^{\,2} = \sum_i^{0\dots n} \theta_i^2 = U + V.$$

Sussisteranno le relazioni:

$$(14) \qquad \frac{\partial(\overline{\theta}_i + \theta_i)}{\partial u} = (\theta_i - \overline{\theta}_i) \frac{\partial \log R}{\partial u} \ , \ \frac{\partial(\overline{\theta}_i - \theta_i)}{\partial v} = -(\theta_i + \overline{\theta}_i) \frac{\partial \log R}{\partial v}$$

$$(i = 0 , 1 , \dots n) ,$$

e posto

$$\sum_i^{0\ldots n} \theta_i \bar{\theta}_i = (\mathrm{U}+\mathrm{V}) \cos\sigma ,$$

per quanto si è visto al n. 1, avremo per l'angolo σ le formole (6), (6*).

In armonia colla (8) poniamo inoltre

$$\bar{x}_i^{(0)} = \bar{x}_i = \frac{\bar{\theta}_i}{\sqrt{\mathrm{U}+\mathrm{V}}} ,$$

ed avremo

$$\sum_i^{0\ldots n} \bar{x}_i^{(0)^2} = 1 \quad , \quad \sum_i^{0\ldots n} x_i^{(0)} \bar{x}_i^{(0)} = \cos\sigma . \tag{15}$$

A causa di queste relazioni potremo determinare n tali funzioni

$$\lambda_1 , \lambda_2 , \ldots \lambda_n$$

di u , v che sussistano le $n+1$ relazioni

$$\bar{x}_i^{(0)} = \cos\sigma \, x_i^{(0)} + \sum_k^{1\ldots n} \lambda_k \, x_i^{(k)} \tag{16}$$

$$(i = 0 , 1 , 2 , \ldots n) ,$$

dove le λ dovranno inoltre essere legate dalla relazione quadratica

$$\sum_k^{1\ldots n} \lambda_k^2 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \cdots + \lambda_n^2 = \mathrm{sen}^2\sigma . \tag{17}$$

Dopo ciò vediamo che la soluzione più generale del nostro problema A) si otterrà cercando di determinare le $n+1$ funzioni incognite

$$\lambda_1 , \lambda_2 , \ldots \lambda_n , \mathrm{R}$$

di u , v in guisa: 1° che sia soddisfatta la (17); 2° R sia una soluzione della (1); 3° risultino soddisfatte le relazioni:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \bar{x}_i^{(0)}}{\partial u} + \frac{\partial x_i^{(0)}}{\partial u} &= \quad (x_i^{(0)} - \bar{x}_i^{(0)}) \frac{\partial \log \mathrm{R}}{\partial u} - \frac{\mathrm{U}'}{2(\mathrm{U}+\mathrm{V})} (x_i^{(0)} + \bar{x}_i^{(0)}) \\ \frac{\partial \bar{x}_i^{(0)}}{\partial v} - \frac{\partial x_i^{(0)}}{\partial v} &= - (x_i^{(0)} + \bar{x}_i^{(0)}) \frac{\partial \log \mathrm{R}}{\partial v} - \frac{\mathrm{V}'}{2(\mathrm{U}+\mathrm{V})} (\bar{x}_i^{(0)} - x_i^{(0)}) . \end{aligned} \right. \tag{18}$$

Ora se deriviamo le (16) rapporto ad u, v, utilizzando le formole del numero precedente, troviamo:

$$\left\{\begin{aligned}\frac{\partial \bar{x}_i^{(0)}}{\partial u} &= \frac{\partial \cos\sigma}{\partial u} x_i^{(0)} + \cos\sigma \sum_k^{1\dots n} p_{ok}\, x_i^{(k)} + \sum_k^{1\dots n} \frac{\partial \lambda_k}{\partial u} x_i^{(k)} + \\ &\quad + \sum_j^{1\dots n} \lambda_j \sum_k^{0\dots n} p_{jk}\, x_i^{(k)} \\ \frac{\partial \bar{x}_i^{(0)}}{\partial v} &= \frac{\partial \cos\sigma}{\partial v} x_i^{(0)} + \cos\sigma \sum_k^{1\dots n} q_{ok}\, x_i^{(k)} + \sum_k^{1\dots n} \frac{\partial \lambda_k}{\partial v} x_i^{(k)} + \\ &\quad + \sum_j^{1\dots n} \lambda_j \sum_k^{0\dots n} q_{jk}\, x_i^{(k)} .\end{aligned}\right.$$

Sostituiamo nelle (18) questi valori di $\frac{\partial \bar{x}_i^{(0)}}{\partial u}$, $\frac{\partial \bar{x}_i^{(0)}}{\partial v}$ e per le derivate di $x_i^{(0)}$ i valori che seguono dalle (14). Ciascuna delle (18) dà così luogo ad $n+1$ relazioni lineari omogenee in

$$x_i^{(0)} \;,\; x_i^{(1)} \;,\; \dots x_i^{(n)}$$

con coefficienti indipendenti dall'indice i. Queste relazioni, essendo $\Delta \neq 0$, debbono dunque risolversi in altrettante identità.

5. L'uguagliare a zero i coefficienti di $x_i^{(0)}$ nelle due relazioni (18) così calcolate porge le due equazioni:

$$\left\{\begin{aligned}\frac{\partial \cos\sigma}{\partial u} + \sum_j^{1\dots n} p_{jo}\, \lambda_j &= \quad (1-\cos\sigma)\frac{\partial \log R}{\partial u} - \frac{U'}{2(U+V)}(1+\cos\sigma) \\ \frac{\partial \cos\sigma}{\partial v} + \sum_j^{1\dots n} q_{jo}\, \lambda_j &= -(1+\cos\sigma)\frac{\partial \log R}{\partial v} + \frac{V'}{2(U+V)}(1-\cos\sigma) ,\end{aligned}\right.$$

le quali, essendo

$$\frac{\partial \cos\sigma}{\partial u} = -\frac{U'}{U+V}(1+\cos\sigma) \quad , \quad \frac{\partial \cos\sigma}{\partial v} = \frac{V'}{U+V}(1-\cos\sigma) ,$$

si scrivono:

$$(19) \qquad \left\{\begin{aligned}\frac{\partial \log R}{\partial u} &= -\frac{U'}{2(U+V)}\frac{1+\cos\sigma}{1-\cos\sigma} + \sum_j^{1\dots n} \frac{p_{jo}\,\lambda_j}{1-\cos\sigma} \\ \frac{\partial \log R}{\partial v} &= -\frac{V'}{2(U+V)}\frac{1-\cos\sigma}{1+\cos\sigma} - \sum_j^{1\dots n} \frac{q_{jo}\,\lambda_j}{1+\cos\sigma}\end{aligned}\right.$$

e determinano R con una quadratura, note che siano le λ.

Ora se eguagliamo a zero il coefficiente di $x_i^{(k)}$ $(k=1,2,\dots n)$ nelle due relazioni (18), troviamo le seguenti:

$$\left\{\begin{aligned} &\frac{\partial\lambda_k}{\partial u}+(1+\cos\sigma)p_{ok}+\sum_j^{1\cdots n}p_{jk}\lambda_j=-\left(\frac{\partial\log R}{\partial u}+\frac{U'}{2(U+V)}\right)\lambda_k\\ &\frac{\partial\lambda_k}{\partial v}-(1-\cos\sigma)q_{ok}+\sum_j^{1\cdots n}q_{jk}\lambda_j=-\left(\frac{\partial\log R}{\partial v}+\frac{V'}{2(U+V)}\right)\lambda_k.\end{aligned}\right.$$

Eliminandone colle (19) le derivate di $\log R$, abbiamo le formole definitive:

$$(20)\quad\left\{\begin{aligned} \frac{\partial\lambda_k}{\partial u}&=-(1+\cos\sigma)p_{ok}-\sum_j^{1\cdots n}p_{jk}\lambda_j+\\ &+\left(\frac{U'}{U+V}\frac{\cos\sigma}{1-\cos\sigma}-\sum_j^{1\cdots n}\frac{p_{jo}\lambda_j}{1-\cos\sigma}\right).\lambda_k\\ \frac{\partial\lambda_k}{\partial v}&=\quad(1-\cos\sigma)q_{ok}-\sum_j^{1\cdots n}q_{jk}\lambda_j+\\ &+\left(-\frac{V'}{U+V}\frac{\cos\sigma}{1+\cos\sigma}+\sum_j^{1\cdots n}\frac{q_{jo}\lambda_j}{1+\cos\sigma}\right).\lambda_k\\ &k=1,2,\dots n.\end{aligned}\right.$$

Così abbiamo ottenuto per le funzioni incognite $\lambda_1,\lambda_2,\dots\lambda_n$ il sistema (20) di equazioni ai differenziali totali pel quale, con opportuni calcoli, si trovano verificate le proprietà seguenti:

a) le condizioni d'integrabilità sono *identicamente* soddisfatte, a causa delle relazioni (II), (III) per le rotazioni;

b) l'equazione in termini finiti (17), derivata rapporto ad u, v, conduce ad equazioni che sono conseguenze della (17) e delle (20) stesse.

Ne risulta che possiamo soddisfare tutte le nostre equazioni per le λ restando arbitrarî, per un sistema iniziale (u_0, v_0) di valori di u, v, i valori iniziali delle λ, purchè vincolati dalla (17). Così, computando anche h che figura in $\cos\sigma$, si introducono precisamente n costanti arbitrarie.

D'altra parte, una volta determinate le λ in guisa da soddisfare al sistema (17), (20), si vede che le due equazioni (19) sono compatibili e la funzione R, così determinata con una quadratura, risulta in effetto una soluzione dell'equazione (1) di Moutard.

Abbiamo così stabilito il risultato finale che avevamo in vista:

Un'equazione di Moutard con un gruppo di $n+1$ soluzioni quadratiche $\theta_0,\theta_1,\dots\theta_n$ possiede ∞^n trasformate contigue di Moutard della

stessa specie, per le quali rimane la stessa la somma dei quadrati delle $n+1$ *soluzioni corrispondenti* $\overline{\theta}_0, \overline{\theta}_1, \ldots \overline{\theta}_n$.

Quanto al problema di costruire effettivamente queste ∞^n trasformate, esso dipende dall'integrazione del sistema (20) di equazioni differenziali simultanee in cui i secondi membri sono funzioni quadratiche delle λ. Nel caso particolare $n=2$, di cui già abbiamo detto il significato geometrico (n. 2), ponendo

$$\lambda_1 = \text{sen}\,\sigma \cos\varphi \quad , \quad \lambda_2 = \text{sen}\,\sigma\,\text{sen}\,\varphi$$

si ha per l'unica incognita $\text{tg}\,\frac{1}{2}\varphi$ un'equazione del tipo di Riccati che si integra con quadrature appena noto un integrale particolare.

6. Ma pur rimanendo nel caso di n qualunque, ove le teorie generali nulla ci apprendono rispetto alla effettiva integrazione del sistema (20), possiamo stabilire una notevole proprietà del sistema stesso dimostrando che:

Se per l'equazione di Moutard primitiva (1) *il sistema* (20) *si sa integrare completamente, sono senz'altro integrati in termini finiti i sistemi differenziali analoghi per le equazioni di Moutard trasformate della primitiva.*

Tale proprietà dipende dal seguente *teorema di permutabilità*, di cui mi limito qui a dare l'enunciato colle formole relative:

Se ad un'equazione E *di Moutard col gruppo di soluzioni quadratiche* $(\theta_0, \theta_1, \ldots \theta_n)$ *sono contigue due equazioni trasformate* E′, E″ *coi rispettivi gruppi corrispondenti* $(\theta_0', \theta_1', \ldots \theta_n')$, $(\theta_0'', \theta_1'', \ldots \theta_n'')$, *esiste una quarta equazione* $\overline{\text{E}}$ *di Moutard, univocamente determinata, contigua, come* E, *ad* E′, E″ *dotata di un corrispondente gruppo* $(\overline{\theta}_0, \overline{\theta}_1, \ldots \overline{\theta}_n)$ *di soluzioni quadratiche. Note* E, E′, E″ *e i relativi gruppi di soluzioni quadratiche, il gruppo* $\overline{\theta}_0, \overline{\theta}_1, \ldots \overline{\theta}_n$ *corrispondente per la* $\overline{\text{E}}$ *si calcola in termini finiti.*

Resta che diamo le effettive formole per calcolare le $\overline{\theta}_i$ $(i=0,1,\ldots n)$. Indichiamo per ciò con σ' il valore dell'angolo σ nel passaggio da E ad E′ e con

$$\lambda_0', \lambda_1', \ldots \lambda_n'$$

i corrispondenti valori di $\lambda_1, \lambda_2, \ldots \lambda_n$ e così $\sigma'', \lambda_1'', \lambda_2'', \lambda_n''$ abbiano un significato analogo pel passaggio da E ad E″. Le formole richieste si scrivono semplicemente:

$$\overline{\theta}_i = \theta_i + \frac{\cos\sigma' - \cos\sigma''}{\sum\limits_k^{1\ldots n} \lambda_k' \lambda_k'' + \cos\sigma' \cos\sigma'' - 1} (\theta_i' - \theta_i'')$$

$$(i=0,1,2,\ldots n).$$

Si osserverà che quando $\cos\sigma' = \cos\sigma''$ $(k'=k'')$, ed in questo caso soltanto, la quarta equazione $\overline{\text{E}}$ coincide colla primitiva.

Matematica. — *Sulle equazioni differenziali per i risultanti e discriminanti di forme binarie.* Nota del Corrispondente ERNESTO PASCAL.

Le equazioni differenziali cui soddisfanno i risultanti e discriminanti di forme binarie furono trovate e studiate da moltissimo tempo da Brioschi, (*Crelle*, 53, pag. 372; *Ann. di Mat.* (1), t. II, 1859, pag. 82; v. *Opere Matem.*, t. I, pag. 377); da Faà di Bruno, (*Crelle*, 54, pag. 283); da Gordan, (*Gött. Nach.*, 1870, pag. 427, per il caso degli ordini disuguali); da Noether, (v. Faà di Bruno-Walter, *Einleitung in die Theor. d. bin. Formen*, Leipzig, 1881, pag. 427).

Lo scopo di questa Nota è di esporre qualche nuova considerazione, che non mi sembra priva di eleganza e di interesse, relativamente ad un metodo di ricerca di tali equazioni, le quali ottengo dopo aver determinato una certa serie di trasformazioni per le quali il risultante resta invariato.

L'ultima parte della Nota è dedicata alla ricerca del modo di dedurre le equazioni differenziali per il discriminante da quelle per il risultante, deduzione che non si trova in alcuno dei sunnominati autori, e che non è così naturale ed agevole quanto potrebbe supporsi a prima vista.

1. Supponiamo prima le due binarie dello stesso ordine:

$$f = a_x^n \ , \ \varphi = b_x^n = p_{1x}\, p_{2x} \,.....\, p_{nx}$$

Il risultante R è espresso simbolicamente da:

$$\text{(1)} \qquad R = (ap_1)^n\, (a'p_2)^n \,.....\, (a^{n-1}\, p_n)^n$$

essendo a, a', ... simboli, fra loro equivalenti, della f.

Introduciamo ora la forma (di Cayley):

$$\text{(2)} \qquad F = \frac{f(x)\, \varphi(y) - \varphi(x)\, f(y)}{(xy)}$$

$$= \sum_{i,j=0}^{n-1} c_{ij}\, x_1^{n-1-i}\, x_2^i\, y_1^{n-1-j}\, y_2^j \ , \ (c_{ij} = c_{ji})$$

$$= \sum_{i=0}^{n-1} u_i\, x_1^{n-1-i}\, x_2^i$$

essendo:

$$\text{(3)} \qquad u_i = \sum_{j=0}^{n-1} c_{ij}\, y_1^{n-1-j}\, y_2^j$$

I coefficienti c sono formati in modo razionale ed intero mediante quelli di f e φ, e il loro determinante è, come si sa (v. Gordan, *Math. Ann.* III, pag. 355; Clebsch, *Th. d. bin. alg. Formen*, Leipzig, 1872, pag. 79), il risultante di f e φ.

Il risultante R_1 di F e φ si ottiene ponendo in F, in luogo delle x, i coefficienti di ciascuno dei fattori lineari di φ, cioè le p, e indi moltiplicando fra loro i risultati così ottenuti; si ha:

$$(4) \qquad \begin{aligned} R_1 &= \frac{(ap_1)^n \, b_y{}^n}{p_{1y}} \cdot \frac{(a'p_2)^n \, b'_y{}^n}{p_{2y}} \cdots\cdots \\ &= R \, . \, [\varphi(y)]^{n-1} \end{aligned}$$

Sieno ora z_1, z_2 dei parametri arbitrarî, e consideriamo le due forme (nelle x):

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} f_1 &= \frac{(xz)\,F}{\varphi(y)} + \frac{\varphi(x)\,f(y)}{\varphi(y)} = \\ &= \frac{1}{\varphi(y)} \left\{ (xz) \sum_{i=0}^{n-1} u_i(y) \; x_1{}^{n-1-i} \, x_2{}^i + f(y)\,\varphi(x) \right\} \\ \varphi_1 &= \sqrt[n]{\frac{\varphi(y)}{\varphi(z)}} \, \varphi(x) \end{aligned} \right.$$

le quali sono anche di ordine n (nelle x) come f e φ, e diventano, come è facile riconoscere, rispettivamente eguali a f e φ per $z = y$.

Esse soddisfanno alla notevole proprietà, che il loro risultante è lo stesso di quello di f e φ, cioè R.

Ciò si vede subito ponendo in f_1 in luogo delle x, i coefficienti di ciascuno dei fattori lineari di φ_1, che sono gli stessi di quelli di φ, e indi moltiplicando fra loro gli n risultati ottenuti e moltiplicando infine per la n^{ma} potenza del fattore costante pel quale φ_1 differisce da φ, cioè per $\dfrac{\varphi(y)}{\varphi(z)}$.

Abbiamo dunque il seguente importante risultato del quale ci serviremo per la ricerca delle richieste equazioni differenziali:

Il risultante di due binarie f e φ:

$$f = \sum_{i=0}^{n} a_i \, x_1{}^{n-i} \, x_2{}^i$$

$$\varphi = \sum_{i=0}^{n} b_i \, x_1{}^{n-i} \, x_2{}^i$$

non muta, se a queste due forme si sostituiscono rispettivamente f_1 e φ_1,

cioé esso è una tal formazione di a_i, b_i, *che non muta se a questi coefficienti si sostituiscono rispettivamente gli altri:*

$$(6)\quad \begin{cases} a'_i = \dfrac{1}{\varphi(y)} \left\{ z_2\, u_i(y) - z_1\, u_{i-1}(y) + b_i f(y) \right\} \\ b'_i = \sqrt[n]{\dfrac{\varphi(y)}{\varphi(z)}} \,.\, b_i \end{cases}$$

dipendenti dai parametri arbitrarî y_1, y_2, z_1, z_2, *e che per* $z = y$ *diventano rispettivamente gli antichi* a_i, b_i. *(È bene notare che nelle prime delle* (6), *le* u_n, u_{-1} *devono però intendersi zero).*

In sostanza: *le* (6) *rappresentano una serie di trasformazioni dei coefficienti a, b, delle due binarie, fra le quali è compresa anche la trasformazione identica, e per le quali il risultante resta invariato.*

Questa curiosa proprietà è quella donde prendono origine le equazioni differenziali *caratteristiche* per il risultante.

Ed infatti, per i principî elementari della teoria delle trasformazioni, si deduce allora che R deve restare inalterato per la trasformazione infinitesima della serie, cioè, considerando le z come parametri, per la trasformazione in cui le z differiscono dalle y per quantità infinitesime, e perciò R deve soddisfare ad un' equazione differenziale del tipo:

$$(7)\qquad \sum_i A_i \frac{\partial R}{\partial a_i} + \sum B_i \frac{\partial R}{\partial b_i} = 0$$

in cui A_i, B_i sono le derivate, per $z = y$, dei coefficienti trasformati a'_i, b'_i rispetto a z_1, ovvero rispetto a z_2. Si hanno così due equazioni che, contenendo gli altri parametri arbitrarî y, si scindono in più altre.

Calcolando le dette derivate, e ponendovi $z = y$, si hanno le formole:

$$(8)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial a'_{i+1}}{\partial z_1} = - \dfrac{u_i(y)}{\varphi(y)} \quad , \quad \dfrac{\partial a'_i}{\partial z_2} = \dfrac{u_i(y)}{\varphi(y)} \\ \left(\dfrac{\partial b'_i}{\partial z_1}\right)_{z=y} = - \dfrac{1}{n}\, b_i\, \dfrac{\frac{\partial \varphi(y)}{\partial y_1}}{\varphi(y)} \; , \; \left(\dfrac{\partial b'_i}{\partial z_2}\right)_{z=y} = - \dfrac{1}{n}\, b_i\, \dfrac{\frac{\partial \varphi(y)}{\partial y_2}}{\varphi(y)} \end{cases}$$

onde, sostituendo in (7) tali valori e tenendo conto della omogeneità di R nei coefficienti di φ, si hanno le due equazioni:

$$(9)\quad \begin{cases} \displaystyle\sum_{i=0}^{n-1} u_i(y) \frac{\partial R}{\partial a_{i+1}} = - R \frac{\partial \varphi(y)}{\partial y_1} \\ \displaystyle\sum_{i=0}^{n-1} u_i(y) \frac{\partial R}{\partial a_i} = + R \frac{\partial \varphi(y)}{\partial y_2} \end{cases}$$

le quali comprendono appunto quelle di Brioschi, stante l'arbitrarietà delle y (v. p. es. Faà di Bruno-Walter, op. cit., pag. 276) ([1]). Scambiando poi f con φ si hanno le altre note formole.

2. Potrebbe credersi che, oltre le equazioni (9), se ne possano trovare delle altre in modo simile, e solo immaginando che i parametri delle trasformazioni (6) sieno le y e non le z, e quindi costruendo le derivate di a_i', b_i' rispetto a y_1 o y_2, e non rispetto a z_1 o z_2, e poi ponendo $y = z$.

Ma è utile osservare che le equazioni che così vengono ad ottenersi non sono che conseguenze delle stesse (9). Ed infatti, eseguendo le derivate, si ha:

$$\frac{\partial a_i'}{\partial y_1} = \frac{1}{\varphi(y)} \left\{ z_2 \frac{\partial u_i(y)}{\partial y_1} - z_1 \frac{\partial u_{i-1}(y)}{\partial y_1} + b_i \frac{\partial f(y)}{\partial y_1} \right\} -$$

$$- \frac{1}{\varphi^2(y)} \left\{ z_2 u_i(y) - z_1 u_{i-1}(y) + b_i f(y) \right\} \frac{\partial \varphi(y)}{\partial y_1}$$

$$\frac{\partial b_i'}{\partial y_1} = \frac{1}{n} b_i \varphi(y)^{\frac{1}{n}-1} \varphi(z)^{-\frac{1}{n}} \frac{\partial \varphi(y)}{\partial y_1}$$

e ponendo $y = z$, sostituendo i valori ottenuti in luogo delle A, B, nella formola (7), e osservando che per la *proprietà combinante* è:

$$\sum b_i \frac{\partial R}{\partial a_i} = 0,$$

si ha:

$$(10) \quad \sum_i \frac{\partial R}{\partial a_i} \left\{ \left(z_2 \frac{\partial u_i(z)}{\partial z_1} - z_1 \frac{\partial u_{i-1}(z)}{\partial z_1} \right) \varphi(z) - (z_2 u_i - z_1 u_{i-1}) \frac{\partial \varphi(z)}{\partial z_1} \right\} +$$

$$+ R \frac{\partial \varphi}{\partial z_1} \varphi(z) = 0$$

e questa equazione è una conseguenza delle (9): infatti moltiplicando le (9) per y_1, y_2 e sottraendo si ha:

$$\sum_i (y_2 u_i - y_1 u_{i-1}) \frac{\partial R}{\partial a_i} = n R \varphi(y);$$

inoltre derivando le stesse rispetto a y_1, moltiplicando per y_1, y_2 e sottraendo, si ha:

$$\sum \left(y_2 \frac{\partial u_i}{\partial y_1} - y_1 \frac{\partial u_{i-1}}{\partial y_1} \right) \frac{\partial R}{\partial a_i} = (n-1) R \frac{\partial \varphi}{\partial y_1}$$

e da questa e dalla precedente, e mutando y in z, si ha appunto la (10).

([1]) La diversità del segno dei secondi membri dipende solo dal fatto che i coefficienti c_{ij} adoperati da Faà di Bruno, o da altri, sono di segno contrario a quelli da noi introdotti.

3. Il metodo adoperato di sopra, si adatta anche al caso in cui gli ordini delle due forme sieno fra loro diversi.

Sia la φ di ordine $m < n$; formiamo allora, in luogo della F data dalla (2), la seguente (v. Gordan, *Math.* Ann. III, pag. 395):

$$F = \frac{a_x{}^n \, b_y{}^m - b_x{}^m \, a_x{}^{n-m} \, a_y{}^m}{(xy)} \tag{11}$$

Costruendo le due forme (nelle x)

$$\left\{ \begin{aligned} f_1 &= \frac{(xz)\,F}{\varphi(y)} + \frac{\varphi(x)}{\varphi(y)} \Delta^m_{xy} f(x) \\ \varphi_1 &= \sqrt[n]{\frac{\varphi(y)}{\varphi(z)}} \cdot \varphi(x) \end{aligned} \right. \tag{12}$$

dove con Δ^m_{xy} si intende la operazione di polare m^{ma} operata fra le variabili x e y, cioè con $\Delta^m_{xy} \, f(x)$ si intende la espressione $a_x{}^{n-m} \, a_y{}^m$, si trova, come sopra, che il risultante di queste è lo stesso di quello di f e φ; onde operando come nel § 1, si trovano le medesime equazioni differenziali (9), dove però le u hanno naturalmente un diverso significato, e propriamente quello che a loro viene dal considerare la (11) invece della (2).

4. Le precedenti equazioni differenziali per il risultante di due forme presuppongono naturalmente che i coefficienti a, b di queste sieno fra loro *indipendenti*. Ora considerando il discriminante Δ di una forma come il risultante delle due derivate prime di questa, si ha invece il caso che le due forme, di cui si deve calcolare il risultante, non hanno coefficienti fra loro indipendenti; non possono quindi *senz' altro* dedursi le equazioni differenziali del discriminante da quelle del risultante, per una ragione che il calcolo che qui segue mostrerà limpidamente.

Gli autori che si sono fin qui occupati di questo soggetto, hanno preferito sempre dedurre *direttamente* le equazioni differenziali pel discriminante; mi sembra pertanto interessante vedere con quale procedimento può snperarsi la difficoltà cui abbiamo accennato.

Immaginando due forme di ordine $n-1$ coi coefficienti a, b, le equazioni per il risultante sono (paragonando i coefficienti delle medesime potenze delle y al primo e secondo membro delle (9)):

$$\left\{ \begin{aligned} \sum_{k=0}^{n-2} c_{ik} \frac{\partial R}{\partial a_{k+1}} &= -(n-i-1)\, b_i \, R \\ \sum_{k=0}^{n-2} c_{ik} \frac{\partial R}{\partial b_k} &= -(i+1)\, a_{i+1} \, R \end{aligned} \right. \qquad (i = 0, 1, \ldots, n-2) \tag{13}$$

Se ora le due forme sono le derivate di una forma f di ordine n, i coefficienti a, b, saranno espressi mediante i coefficienti g di f colle formole:

$$(14)\qquad \begin{cases} a_i = \dfrac{n-i}{n} g_i \\[2mm] b_{i-1} = \dfrac{i}{n} g_i \end{cases}$$

e sostituendo tali valori in R, questa diventa il discriminante $\varDelta$ di f, e si ha:

$$(15)\qquad \frac{\partial \varDelta}{\partial g_{k+1}} = \frac{n-k-1}{n} \frac{\partial R}{\partial a_{k+1}} + \frac{k+1}{n} \frac{\partial R}{\partial b_k} \qquad (k = 0, 1, \ldots, n-2)$$

donde:

$$(16)\qquad \sum_{k=0}^{n-2} \frac{n-k-1}{n} c_{ik} \frac{\partial R}{\partial a_{k+1}} + \sum_{k=0}^{n-2} \frac{i+1}{n} c_{ik} \frac{\partial R}{\partial b_k} = \sum_{k=0}^{n-2} c_{ik} \frac{\partial \varDelta}{\partial g_{k+1}}$$

Se nei secondi membri delle (13) in luogo di a, b, poniamo i valori (14) e per R poniamo $\varDelta$, si hanno (facendo variare i da 0 ad $n-2$) $2(n-1)$ equazioni lineari nelle derivate di R, e colla (16) si hanno in tutto $2(n-1)+1$ equazioni dalle quali possono eliminarsi le $2(n-1)$ derivate di R rispetto ad $a_1, \ldots, a_{n-1}, b_0 \ldots \ldots b_{n-2}$. Si ha così il determinante:

$$\begin{vmatrix}
c_{0,0} & \ldots\ldots & c_{0,n-2} & 0 & \ldots\ldots & 0 & -\dfrac{(n-1).1}{n} g_1 \varDelta \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
c_{n-2,0} & \ldots\ldots & c_{n-2,n-2} & 0 & \ldots\ldots & 0 & -\dfrac{1.(n-1)}{n} g_{n-1} \varDelta \\
0 & \ldots\ldots & 0 & c_{0,0} & \ldots\ldots & c_{0,n-2} & -\dfrac{(n-1).1}{n} g_1 \varDelta \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
0 & \ldots\ldots & 0 & c_{n-2,0} & \ldots\ldots & c_{n-2,n-2} & -\dfrac{1.(n-1)}{n} g_{n-1} \varDelta \\
\dfrac{n-1}{n} c_{i0} & \ldots\ldots & \dfrac{1}{n} c_{i,n-2} & \dfrac{1}{n} c_{i0} & \ldots & \dfrac{n-1}{n} c_{i,n-2} & \displaystyle\sum_{k=0}^{n-2} c_{ik} \frac{\partial \varDelta}{\partial g_{k+1}}
\end{vmatrix} = 0$$

Sottragghiamo ora dall'ultima linea la $(i+1)^{\text{ma}}$ e indi dalla n^{ma} linea sottraghiamo la 1ª, dalla $(n+1)^{\text{ma}}$ la 2ª, e così di seguito; infine alla 1ª

colonna sommiamo la n^{ma}, alla 2^a la $(n+1)^{ma}$, ecc. Così facendo otteniamo il determinante:

$$\begin{vmatrix} c_{0,0} & \dots & c_{0,n-2} & 0 & \dots & 0 & -\frac{(n-1).1}{n} g_1 \Delta \\ \dots & & & & & & \dots \\ c_{n-2,0} & \dots & c_{n-2,n-2} & 0 & \dots & 0 & -\frac{1.(n-1)}{n} g_{n-1} \Delta \\ 0 & \dots & 0 & c_{0,0} & \dots & c_{0,n-2} & 0 \\ \dots & & & & & & \dots \\ 0 & \dots & 0 & c_{n-2,0} & \dots & c_{n-2,n-2} & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \frac{1}{n} c_{i,0} & \dots & \frac{n-1}{n} c_{i,n-2} & \sum_{k=0}^{n-2} c_{ik} \frac{\partial \Delta}{\partial g_{k+1}} + \frac{(n-i-1)(i+1)}{n} g_{i+1} \Delta \end{vmatrix} = 0$$

Sviluppando questo determinante secondo gli elementi dell'ultima colonna, si riconosce che i coefficienti di $g_1 \dots g_{n-1}$ sono tutti zero, e quindi la precedente equazione si riduce semplicemente a

$$(17) \qquad \sum_{k=0}^{n-2} c_{ik} \frac{\partial \Delta}{\partial g_{k+1}} = -\frac{(n-i-1)(i+1)}{n} g_{i+1} \Delta$$

che è infatti una delle note equazioni per il discriminante (v. p. es. Faà di Bruno-Walter, op. cit., pag. 282, in cui si tenga conto del diverso significato delle g, e si osservi inoltre che le nostre c sono eguali e di segno contrario a quelle ivi adoperate).

Fisica. — *Sulla catodo-luminescenza dei cristalli.* Nota del dott. A. Pochettino, presentata dal Socio P. Blaserna.

In un'appendice ad una Memoria di W. Crookes, pubblicata nelle Phil. Trans. Roy. Soc. London, 1879, il prof. Maskelyne, dando notizia dei risultati di alcune sue esperienze sulla catodo-luminescenza di alcuni cristalli, riferisce che la luminescenza eccitata nello Smeraldo, nella Calamina e nel Zircone dai raggi catodici apparisce polarizzata, e cioè che viene eccitata della luce le cui vibrazioni si compiono parallelamente all'asse della massima elasticità ottica del cristallo; molti altri cristalli da lui studiati diedero luminescenza affatto priva di traccie di polarizzazione.

Io ho voluto estendere queste ricerche ad un numero più grande di minerali, e mi permetto di dare qui qualche notizia preliminare sui risultati *qualitativi* delle mie esperienze.

In queste ricerche ho fatto sempre uso di un tubo a vuoto costruito analogamente ad un tubo Braun, solo di dimensioni notevolmente minori; la estremità del tubo opposta al catodo era chiusa con un tappo di vetro smerigliato e per assicurare meglio una chiusura perfetta, veniva per di più immersa in una vaschetta di mercurio. Nel mezzo del tappo di vetro nell'interno del tubo era saldato un bastoncino sottile di vetro anch'esso, sulla cui estremità con un po' di cera veniva fissato il cristallo nell'orientazione voluta. Il pennello di raggi catodici, uscente dal diaframma forato della disposizione Braun, si poteva far battere sul punto voluto del cristallo spostando opportunamente un magnete in vicinanza del tubo; questo veniva lasciato sempre in comunicazione colla pompa a mercurio per poter riparare con rapidità alla eventuale emissione d'aria per parte del minerale cimentato e veniva eccitato da un rocchetto d'induzione da 5 cm. di scintilla.

Ogni osservazione si conduceva così:

Dopo un'accurata lavatura in alcool o in etere, si fissava il cristallo sul gambo di vetro nel tubo per modo che la faccia da cimentare venisse a trovarsi disposta all'incirca normale all'asse del tubo; si faceva quindi il vuoto fino a che compariva abbastanza vivace la luminescenza da studiare, quindi, lasciando continuare lentamente il funzionamento della pompa a mercurio si studiava con un Nicol la luce emessa sia inclinando variamente il Nicol sul piano della faccia del cristallo, sia spostandolo intorno al tubo a vuoto. Per alcuni cristalli, dalle faccie ben sviluppate, queste operazioni vennero ripetute anche fissando il cristallo nel tubo per modo che il fascio catodico colpisse obliquamente la faccia da studiare.

I risultati ottenuti sono i seguenti. L'orientazione dei cristalli è quella del Miller.

Sistema dimetrico.

1. *Fosgenite*. — Venne esaminato un bel cristallo trasparente, con lucentezza grassa, di colore grigio-bruno chiaro; diede una luminescenza bleu-giallastra di media intensità, piuttosto difficile ad ottenersi, scomparente istantaneamente dopo cessati i raggi catodici eccitatori. Vennero studiate le seguenti faccie: due della forma }210{; una della forma }001{ e una della forma }211{; la luce emessa dalla faccia }001{ non presentò traccia alcuna di polarizzazione; quasi completamente polarizzata si svelò invece la luce emessa dalle altre faccie; per estinguerla occorreva disporre la diagonale minore del prisma analizzatore normalmente all'asse z del cristallo e ciò comunque si osservasse il minerale.

2. *Scheelite*. — Di questo minerale ebbi a disposizione quattro cristalli: del primo semitrasparente, con lucentezza grassa e colore giallo-grigiastro chiaro esaminai le otto faccie }111{; così per il secondo più trasparente del primo, ma dello stesso colore; del terzo, quasi opaco, con lucen-

tezza più viva, colore bruno, esaminai otto faccie della forma }111{, poi quattro faccie della forma }302{ e una faccia di }635{; del quarto campione infine, quasi opaco anch'esso, di colore giallo-grigiastro scuro, esaminai quattro faccie della forma }111{. Tutti i cristalli diedero una luminescenza vivissima e molto facile ad ottenersi, di colore bleu, scomparente istantaneamente. Su tutte le faccie su ricordate la luminescenza è nettamente polarizzata, e per estinguerla occorre disporre la diagonale minore del prisma analizzatore normalmente all'asse z del cristallo comunque lo si osservasse.

Uno di questi cristalli, il secondo, venne anche, in un altro tubo appositamente costruito, studiato alla temperatura dell'aria liquida; in queste condizioni la luminescenza diventa molto più vivace, rimane polarizzata nello stesso modo e può durare fino a 10 secondi dopo cessati i raggi catodici eccitanti.

3. *Wulfenite.* — Vennero studiati tre cristalli tabulari, ben formati e simili presentanti distinte faccie delle forme }001{ ed }113{; tutti e tre i cristalli sono trasparenti, lucenti (specialmente sulle faccie della forma }001{) e di colore rosso-giallastro. La luminescenza è di color verde, abbastanza viva, molto difficile ad ottenersi e scomparente istantaneamente. La luce emessa dalle faccie della forma }001{ non presentava traccia alcuna di polarizzazione; parzialmente polarizzata invece era quella emessa dalle faccie della forma }113{; per estinguerla occorreva disporre la diagonale minore del Nicol parallelamente all'asse z.

4. *Anatasio.* — Ho potuto disporre di un bellissimo esemplare limitato dalle otto faccie della forma }111{ e dalle due della forma }001{, quasi opaco con appena qualche traccia di trasparenza sugli spigoli, di colore nero molto lucente. Dà una luminescenza molto vivace, colore verde brillante, scomparente istantaneamente. La luce emessa dalle faccie della forma }001{ non presenta traccie di polarizzazione; luce polarizzata quasi totalmente emettono le faccie }111{ e per estinguerla occorre disporre la diagonale minore del Nicol analizzatore parallelamente all'asse z.

5. *Zircone.* — Vennero esaminati due esemplari presentanti le forme {111}, {110}, {100}; ambedue dànno una luminescenza vivace, facile ad ottenersi e leggermente permanente, in un esemplare di colore giallastro, nell'altro di colore bleu-giallastro. La luce emessa dalle faccie dei prismi }100{, {110} e dell'ottaedro {111} è polarizzata quasi completamente, per estinguerla occorre disporre la diagonale minore dell'analizzatore parallelamente all'asse z.

6. *Idocrasio.* — Cristallo di colore verde-giallastro scuro, presentante le forme }001{, }111{, }110{; dà una luminescenza debolissima, molto difficile ad ottenersi, scomparente istantaneamente di colore rosso-vino bleuastro. La luce emessa dalle faccie della forma }001{ non è affatto polarizzata, quella dalle faccie della forma }111{ è leggermente polarizzata, nettamente polarizzata è infine quella dalle faccie della forma }110{; per estinguere questa

luce occorre disporre la diagonale minore dell' analizzatore parallelamente all'asse z.

Sistema romboedrico.

1. *Calcite.* — Vennero esaminati tre esemplari, tutti e tre romboedri di sfaldatura }100{. Tutti presentano una luminescenza rosso-aranciata, vivissima, facile ad ottenersi e permanente fino a 30 secondi dopo la cessazione dei raggi catodici eccitanti; la luce emessa venne trovata completamente priva di polarizzazione.

2. *Cabasite.* — Romboedro }100{ incolore, trasparente, tutto sfaldato nell' interno fino ad assumere un colore biancastro. La luminescenza eccitata in questo minerale è verde-bleuastra, difficilissima ad ottenersi, debole e non presenta traccie di polarizzazione.

Sistema esagonale.

1. *Apatite.* — Ho potuto avere a mia disposizione tre campioni di questo minerale: nel primo di colore leggermente verdastro, trasparente potei esaminare le due faccie della forma {111}, quattro faccie della forma $\}01\bar{1}\{$, e due della }100{; nel secondo di color verdastro, molto ricco di faccie, esaminai faccie delle forme }111{, }100{, }120{, }231{, $\}3\bar{1}\bar{2}\}$, $\{01\bar{1}\}$, $\}2\bar{1}\bar{1}\{$; nel terzo, di colore verde molto scuro, faccie delle forme }111{ e }100{. In tutti e tre i cristalli si ha su tutte le faccie una luminescenza molto viva, che sparisce istantaneamente al cessare dei raggi catodici, di colore giallo-verdastro, facile ad ottenersi. La luce emessa dalle faccie della forma }111{ non presenta traccie di polarizzazione quasi totale sulle faccie delle forme $\}01\bar{1}\{$ e $\}2\bar{1}\bar{1}\{$, parziale nelle altre in tal modo che per estinguerla occorre disporre la diagonale minore dell'analizzatore parallelamente all'asse del primo esagono.

2. *Corindone.* — Vennero sottoposti ai raggi catodici tre esemplari diversi: il primo di colore rosa, latteo nel centro, rosso vinato alla periferia con faccie delle forme }111{, $\}01\bar{1}\{$, }100{, dà una luminescenza rosso-scarlatta, vivacissima, istantanea, facile ad ottenersi; il secondo di colore azzurro, trasparente, con le faccie delle forme }111{, $\}01\bar{1}\{$, $\}15\bar{3}\{$, dà luminescenza rossa, poco vivace e difficile ad ottenersi, istantanea; il terzo di colore verde scurissimo, poco trasparente, possiede le due faccie della forma }111{, e le sei della $\}01\bar{1}\{$, dà ancora una luminescenza rossa, ma molto debole e difficilissima ad ottenersi. La luce emessa da tutte le faccie studiate non presenta la minima traccia di polarizzazione, comunque sia stata eccitata e comunque osservata.

Sistema trimetrico.

1. *Cerussite.* — Vennero esaminati due cristalli: il primo di colore leggermente giallastro, trasparente presenta distinte faccie appartenenti alle forme {110}, {001}, {100}, {101}; il secondo incoloro, trasparente presenta nette faccie delle forme }100{, }001{, }101{. Ambedue danno una luminescenza vivace, facile ad ottenersi, istantanea, di colore bleu-verdastro chiaro. La luce emessa dalle faccie della forma }001{ non presenta traccia alcuna di polarizzazione, le faccie della forma }101{ emettono luce debolmente polarizzata, quelle invece della }110{ e }100{ della luce quasi totalmente polarizzata, in modo che per estinguerla occorre disporre la diagonale minore dell'analizzatore parallelamente all'asse z.

2. *Aragonite.* — Cristallo trasparente, di colore leggerissimamente giallastro con ben distinte le faccie delle forme }100{, }110{ e }101{. Luminescenza di colore bleuastro, poco vivace, istantanea, difficile molto ad ottenersi. La luce emessa dalle faccie }101{ è debolmente polarizzata, quella invece emessa dalle faccie }100{ è nettamente polarizzata in modo che per estinguerla occorre disporre la diagonale minore del Nicol analizzatore parallelamente all'asse z. Un altro campione, quasi tabulare, del quale vennero studiate faccie delle forme }100{ e }110{, diede risultati assolutamente identici.

3. *Barite.* — Cristallo perfettamente trasparente, incoloro, presentante faccie appartenenti alle forme }110{, }001{, }012{, }101{. Luminescenza non molto vivace, di colore violetto, istantanea e piuttosto difficile ad ottenersi. La luce emessa dalle faccie della forma }001{ non presenta traccie di polarizzazione, quella emessa dalle faccie della forma }012{ presentano polarizzazione parziale, quasi totale invece quella emessa dalle faccie della forma {110}; per estinguere questa luce occorre disporre la diagonale minore dell'analizzatore normalmente all'asse z.

4. *Anglesite.* — Cristallo perfettamente trasparente ed incoloro presentante nettamente distinte faccie appartenenti alle forme }001{, }101{, }012{, }014{. Esso dà una luminescenza vivace, che scomparisce istantaneamente, difficile ad ottenersi, di colore violetto, non presentante, su tutte le faccie, traccia alcuna di polarizzazione. Un secondo campione, quasi identico al primo diede gli stessi risultati.

Sistema monoclino.

1. *Ortose.* — Campione geminato secondo la legge di Baveno, presenta faccie appartenenti alle forme }001{, }101{, }111{, }110{ per ciascun individuo; tutte sono ben levigate, di colore bianco leggermente rosato. Dà una

luminescenza vivacissima, molto facile ad ottenersi, colore roseo-giallastro, permanente per circa 5 secondi dopo la cessazione dei raggi catodici eccitanti. La luce emessa da tutte queste faccie non presenta alcuna traccia di polarizzazione.

Mi è parso poi non del tutto privo d'interesse l'istituire qualche esperienza su corpi isotropi, resi anisotropi artificialmente; per ora le mie ricerche si sono limitate ai tre seguenti casi, ma mi propongo di estenderle in seguito ad altri corpi e in altre condizioni.

1. *Vetro compresso.* — Venne studiato un piccolo parallelepipedo di vetro a piombo; esso fu introdotto nel tubo stretto fra le guancie di una piccola morsa d'acciaio. Si ebbe una luminescenza di colore bleu, debolissima, difficile ad ottenersi e scomparente istantaneamente, polarizzata parzialmente; per estinguerla occorreva disporre il Nicol analizzatore per modo che la sua diagonale minore fosse normale alla direzione della compressione.

2. *Vetro flesso.* — Da una lamina di vetro da coprioggetti venne tagliata una esile strisciolina, la quale venne flessa e così fissata con ceralacca su una forcella d'ebanite nell'interno del tubo a vuoto. Si ebbe una luminescenza verde, vivace, facile ad ottenersi, istantanea e polarizzata quasi totalmente; per estinguerla occorreva disporre la diagonale minore dell'analizzatore parallelamente all'asse deformato della lamina.

3. *Para stirata.* — Da una lamina di para solida erta $\frac{1}{2}$ millimetro venne tagliata una striscia larga 5 millimetri, la quale venne fissata, fortemente stirata su uno speciale sostegno di ebanite. Si ottenne così una luminescenza debole, facile ad ottenersi, di colore bleu, nettamente polarizzata per modo che per estinguerla occorreva disporre la diagonale minore dell'analizzatore parallelamente all'asse di stiramento.

Riassumendo potremo dunque dire:

I. Ogni minerale capace di diventare luminoso sotto l'influenza dei raggi catodici, emette luce di un colore caratteristico, il quale per minerali appartenenti alla stessa specie è indipendente dal colore naturale del cristallo cimentato. In alcuni corpi il colore della catodo luminescenza è identico a quello della luce di fluorescenza in essi eccitata dalla luce ordinaria, come per esempio nella Calcite e nell'Apatite, in altri come nella Fosgenite nell'Idocrasio e nella Cerussite è simile, in altri infine come nella Arragonite assolutamente diverso. La durata di questa luminescenza dopo cessati i raggi catodici è diversa nei varî minerali, abbastanza rimarchevole nella Calcite e nell'Ortose. L'eccitazione della catodo-luminescenza non è ugualmente facile nei varî corpi, molto facilmente si ottiene nella Scheelite, Apatite ed Anatasio.

II. Questa luminescenza non è in alcuno dei corpi da me studiati completamente polarizzata; in alcuni: Ortose, Anglesite, Corindone, Cabasite e Calcite non presenta addirittura traccia alcuna di polarizzazione.

III. L'inclinazione della faccia rispetto al fascio catodico eccitante non altera le modalità qualitative del fenomeno studiato.

IV. L'orientazione del piano di polarizzazione non è la stessa nei cristalli dimetrici ed esagonali, rispetto all'asse principale di simmetria; così per estinguere la parte polarizzata della luce emessa occorre disporre la diagonale minore dell'analizzatore:

parallelamente all'asse principale, nella Wulfenite, Anatasio, Idocrasio ed Apatite.

normalmente all'asse z nella Fosgenite, Scheelite, Zircone.

V. Un'anisotropia prodotta artificialmente in un corpo amorfo produce una polarizzazione più o meno parziale della sua catodo-luminescenza, per estinguere la parte polarizzata di questa occorre disporre la diagonale minore dell'analizzatore parallelamente alla direzione di trazione e normalmente alla direzione di compressione.

Mi è grato dovere il ringraziare il prof. R. Meli, l'ing. E. Mattirolo e più specialmente il prof. A. Sella per la cortesia colla quale vollero porre a mia disposizione i minerali su cui ho potuto eseguire queste ricerche.

Chimica. — *Contributo allo studio dei composti stannici* (1). Nota di I. Bellucci e N. Parravano, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

Degna di nota è l'analogia che regna fra i composti che il cloruro stannico $Sn\,Cl^4$ ed il cloruro platinico $Pt\,Cl^4$ formano unendosi a due molecole di acido cloridrico, cioè fra gli acidi clorostannico e cloroplatinico:

$$Sn\,Cl^4 + 2\,H\,Cl = Sn\,Cl^6\,H^2$$
$$Pt\,Cl^4 + 2\,H\,Cl = Pt\,Cl^6\,H^2$$

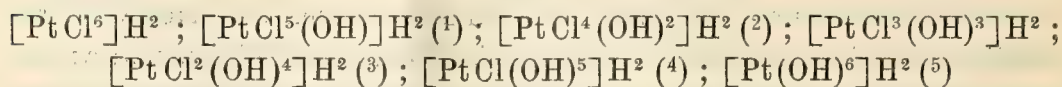
Questi due acidi che posseggono entrambi sei molecole di acqua di cristallizzazione dànno origine a due serie di sali, i clorostannati ed i cloroplatinati, i cui sali di potassio ($Sn\,Cl^6\,K^2$, $Pt\,Cl^6\,K^2$) sono stati studiati dal lato cristallografico e trovati isomorfi (2).

L'acido clorostannico e così i clorostannati non sono stati però oggetto di quei numerosi ed estesi studî con i quali, sotto diversi aspetti, si sono invece presi di mira l'acido cloroplatinico ed i cloroplatinati. Intendiamo

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

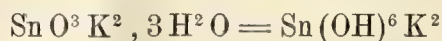
(2) Rammelsberg, Hand. der Kristallogr.-physik. Chemie, *1881*, 280.

con ciò più specialmente riferirci ai lavori compiuti molto recentemente con cui si è venuta affermando l'esistenza di una serie di acidi che partendo dall' acido esacloroplatinico $(Pt\,Cl^6)\,H^2$, per sostituzione graduale degli atomi di cloro di questo con ossidrili, giunge fino all' acido esa-ossi-platinico $(Pt(OH)^6)\,H^2$:

$[Pt\,Cl^6]\,H^2$; $[Pt\,Cl^5(OH)]\,H^2$ (1) ; $[Pt\,Cl^4(OH)^2]\,H^2$ (2) ; $[Pt\,Cl^3(OH)^3]\,H^2$; $[Pt\,Cl^2(OH)^4]\,H^2$ (3) ; $[Pt\,Cl(OH)^5]\,H^2$ (4) ; $[Pt(OH)^6]\,H^2$ (5)

serie che ormai può dirsi completa e che offre nella chimica minerale il primo esempio di questa facoltà che chiameremo *alogenica* dell' ossidrile $(OH)'$ di poter sostituire altrettanti atomi di alogeno formando col metallo una serie di anioni o misti (clorurati ed ossidrilati), ovvero anche soltanto ossidrilati (es. $[Pt(OH)^6]\,H^2$).

E può ben dirsi da quanto finora si conosce circa l' acido esa-ossi-platinico che l' anione $[Pt(OH)^6]''$ offre una stabilità certamente eguale a quella dell' anione $[Pt\,Cl^6]''$, ed anzi in altri casi che si riferiscono allo stagno, come vedremo, può bene affermarsi che la forma ossidrilata $[R(OH)^6]''$ presenta una stabilità molto più notevole della forma clorurata $[R\,Cl^6]''$, quasichè l' ossidrile possegga una maggiore attitudine alogenica di quella del cloro nel formare anioni complessi stabili.

È appunto in riguardo a tale serie di composti ossidrilati che derivano dall' acido cloroplatinico $Pt\,Cl^6\,H^2$ che noi abbiamo creduto opportuno di prendere in esame sotto lo stesso punto di vista l'acido clorostannico $Sn\,Cl^6\,H^2$, mossi a ciò non solo dalla grande analogia di costituzione esistente tra questi due acidi e dall' isomorfismo del loro sale potassico, ma ancor più dal fatto che il platinato di potassio $Pt(OH)^6\,K^2$ è stato pure trovato isomorfo (6) con lo stannato di potassio $Sn\,O^3\,K^2$, $3\,H^2\,O$ noto da moltissimo tempo. Ciò faceva supporre a priori che anche allo stannato di potassio, ed in genere agli stannati, spettasse la formola $Sn(OH)^6\,K^2$:

$$Sn\,O^3\,K^2\,,\,3\,H^2\,O = Sn\,(OH)^6\,K^2$$

ipotesi che si avvantaggiava con l' esistenza anche di piombati del tipo $Pb\,O^3\,K^2$, $3\,H^2\,O$ egualmente riferibili all' acido cloropiombico $(Pb\,Cl^6)\,H^2$, ovverosia ai cloropiombati $(Pb\,Cl^6)\,X'_2$.

Il fatto di questa estesa coincidenza negli stannati e piombati di tre molecole di acqua, unito a quello dell' isomorfismo degli stannati con i pla-

(1) Miolati e Bellucci, Zeitschr. anorg. Chemie, *26*, 209 (1901).
(2) Miolati, Zeitschr. anorg. Chemie, *22*, 445 (1900).
(3) Miolati e Pendini, Zeitschr. anorg. Chemie, *33*, 254 (1903).
(4) Bellucci, Gazz. Chim. Ital., *33*, 134 (1903).
(5) Bellucci, Rendic. Accad. Lincei, *12*, 635 (2° sem., 1903).
(6) Ibid.

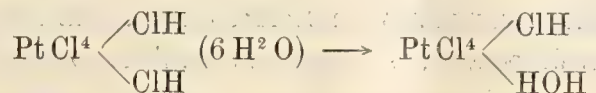
tinati ed a molti caratteri chimici degli stannati che parlavano di per sè stessi in favore della nuova interpretazione $[Sn(OH)^6]X'_2$ ci indussero ad intraprendere, come abbiamo detto, uno studio prima sull'acido clorostannico, poco o nulla finora conosciuto, mantenendolo in paragone con l'acido cloroplatinico e seguendo l'indirizzo di ricerche sopra accennato, e poi sugli stannati. Mentre le ricerche sull'acido clorostannico ci hanno messo in evidenza la limitatissima stabilità dell'azione $[SnCl^6]''$, lo studio degli stannati ci ha portato alla conclusione, che sembraci di aver posto fuor di ogni dubbio, che ad essi in luogo della formola $SnO^3X'_2, 3H^2O$, fin qui a loro assegnata, spetta invece la formola $[Sn(OH)^6]X'_2$, in base a molteplici fatti di cui estesamente ci occuperemo nella relativa parte sperimentale.

Esponiamo anzitutto in questa Nota la parte sperimentale relativa all'acido clorostannico, ed in una Nota successiva quel che riguarda la costituzione degli stannati.

Parte sperimentale.

I. *Raffronto tra gli acidi cloroplatinico e clorostannico.*

Perfetta, come si è detto, è l'analogia che offrono in rapporto alla loro composizione i due acidi cloroplatinico $PtCl^6H^2, 6H^2O$ e clorostannico $SnCl^6H^2, 6H^2O$ descritto il primo da Weber (1) nel 1867, l'altro più recentemente da Engel (2) nel 1886. Tale apparente identità trova però un contrasto, ben più marcato di quello che poteva a priori supporsi, nel diverso grado di stabilità di questi due acidi. Numerose ricerche sono state eseguite per definire le condizioni in cui l'acido cloroplatinico $PtCl^6H^2, 6H^2O$ abbandona parzialmente o totalmente le due molecole d'acido cloridrico per ridursi in definitiva a cloruro platinico. È infatti noto (3) che mantenendo l'acido esacloroplatinico nel vuoto a 100° in presenza di potassa, esso perde una molecola di acido cloridrico, cui subentra una di acqua, dando l'acido pentacloroplatinico:

$$PtCl^4\begin{matrix}\diagup ClH \\ \diagdown ClH\end{matrix}(6H^2O) \longrightarrow PtCl^4\begin{matrix}\diagup ClH \\ \diagdown HOH\end{matrix}$$

vale a dire l'acido bibasico $[PtCl^5(OH)]H^2$ che rappresenta l'acido esacloroplatinico in cui un atomo di cloro è sostituito da un ossidrile. Ed è soltanto se si scalda a 170° nel vuoto ed in presenza di potassa che si arriva a far perdere all'acido esacloroplatinico due molecole di acido cloridrico ed a ridurlo a cloruro platinico anidro (4).

(1) Pogg. Ann., *131*, 441.

(2) Compt. Rend., *103*, 213.

(3) Pigéon, Ann. de chim. et phys., [7], *2*, 443 (1894); Miolati e Bellucci, Zeitschr. anorg. Chemie, *26*, 209 (1901).

(4) Pigéon (loc. cit.).

Circa la stabilità dell'acido clorostannico, in rapporto alla maggiore o minore facilità con cui esso elimina l'acido cloridrico per ridursi a cloruro stannico, non si conosce invece alcun dato sperimentale.

L'acido clorostannico fu da noi preparato col metodo di Seubert (1) col quale si hanno eccellenti rendimenti. Ne fu verificato il punto di fusione che si trovò essere a 19°,5 (sec. Engel circa i 20°, sec. Seubert a 19°,2).

L'acido clorostannico si mantiene inalterato se si conserva in recipienti chiusi, nel mentre all'aria, anche all'ordinaria temperatura, come già ha notato Seubert (loc. cit.) vien perdendo lentamente acido cloridrico, discostandosi quindi a priori dal comportamento dell'acido cloroplatinico. Ci sembrò tuttavia di un certo interesse il vedere se questa perdita dell'acido cloridrico potesse anche per l'acido clorostannico, come per il cloroplatinico, limitarsi in speciali condizioni ad una sola molecola, ovvero si allontanassero addirittura tutte due le molecole e risultasse in definitiva cloruro stannico.

A tale scopo una certa quantità di ac. clorostannico $SnCl^6H^2, 6H^2O$ fu mantenuta costantemente per più giorni nel vuoto in presenza di idrato di potassio, alla temperatura ordinaria. L'acido clorostannico si trasformò fin dal principio in un liquido denso, oleoso e dopo dodici giorni il rapporto tra lo stagno ed il cloro divenne costante e risultò $\frac{1\ Sn}{4\ Cl}$, vale a dire il composto si era ridotto a cloruro stannico. Questo lasciato poi a sè per molti giorni, entro recipiente a tappo smerigliato, si rapprese in un ammasso di piccoli cristalli splendenti, stabili all'aria, i quali sottoposti all'analisi dettero i seguenti risultati:

Sost. gram. 0,3712 ⟶ gram. 0,1585 SnO^2 ⟶ gram. 0,6115 AgCl.

Riferendosi a 100 gr. di sostanza si ha:

	Trovato	Calcolato per $SnCl^4, 5H^2O$
Sn	33.59	33.82
Cl	40.52	40.47

vale a dire l'acido clorostannico $SnCl^6H^2, 6H^2O$, alla temp. ordinaria, nel vuoto in presenza di potassa, si trasforma nell'idrato $SnCl^4, 5H^2O$ che è uno degli idrati noti del cloruro stannico, e vi si trasforma, per prove da noi fatte, *anche soltanto esposto all'aria*, in sottile strato, dopo circa tre mesi di tempo.

Non accenna adunque menomamente l'acido clorostannico a dare un composto stabile, analogo all'acido pentacloroplatinico $[PtCl^5(OH)]H^2$.

Questa stabilità molto minore dell'acido clorostannico di fronte a quella del cloroplatinico, trova del resto una conferma continua nel comportamento generale di questi due acidi e dei loro sali relativi sul quale crediamo opportuno soffermarci un poco.

(1) Berichte, *20*, 793 (1887).

Così non siamo riusciti a titolare l'acido clorostannico $SnCl^6H^2$ a mezzo degli alcali, adoperando come indicatore la fenolftaleina, mentre al contrario l'acido cloroplatinico $PtCl^6H^2$, come è noto, funziona in tali condizioni da acido bibasico. Varî tentativi da noi eseguiti, sia operando in soluzioni acquose molto concentrate, sia acquoso-alcooliche, ci dimostrarono che non si riesce in alcun caso a fermare l'aggiunta dell'alcali in corrispondenza di due equivalenti e che la fenolftaleina non mostra il color rosso del suo sale se non quando si sono aggiunti sei equivalenti di idrato sodico, indicando che l'acido clorostannico va in tal caso soggetto a completa scissione molecolare ed idrolitica. Ed infatti dalle soluzioni acquose molto diluite (ad es.: N/32) di acido clorostannico comincia quasi subito anche a temperatura ordinaria a formarsi un abbondante precipitato di acido stannico.

Sebbene la fenolftaleina impiegata nel nostro caso sia, come è noto, un acido debolissimo, abbiam voluto provare se si riusciva a titolare l'acido clorostannico in rapporto alla sua bibasicità, prescindendo dall'impiego degli indicatori e ricorrendo al metodo di Kohlrausch, servendoci cioè della resistenza elettrica come indicatore, quantunque il parallelismo che sin qui si è sempre riscontrato fra le titolazioni di acidi eseguite da un lato con gli indicatori, dall'altro con la scorta delle variazioni della conducibilità elettrica, facessero a priori ritenere vano il tentativo.

Adoperammo a tal uopo una soluzione notevolmente concentrata di acido clorostannico, che conteneva gr. 0,1405 di acido per ogni cmc. (il titolo fu stabilito con dosaggi di stagno), cioè poco più diluita di una soluzione normale, la quale dovrebbe contenere gram. 0,1666 di acido per ogni cmc. Nel quadro qui sotto riportiamo i risultati ottenuti in tali determinazioni. La prima colonna si riferisce al numero di cmc. di Na OH N/10 aggiunti ogni singola volta ad un cmc. di soluzione dell'acido (con acqua si portava poi il volume a 25 cmc.), la colonna centrale contiene i valori delle conducibilità specifiche espresse in unità Siemens, (temp. del termostato = 25° C); nella terza colonna trovansi infine tradotti in quantità molecolari i cmc. aggiunti di Na OH sempre in relazione colla quantità fissa di acido clorostannico impiegata (gr. 0,1405).

Cmc. N/10 Na OH	Conducib. specifiche	Molec. Na OH per 1 molec. $SnCl^6H^2$
0	34.22	0.000
1	32.83	0.237
2	31.61	0.474
3	30.32	0.711
4	28.92	0.948
5	27.50	1.185
6	26.31	1.422
7	24.91	1.659
8	23.92	1.896
9	22.43	2.133

Non fu possibile procedere oltre i nove cmc. nell' aggiunta dell' alcali, poichè la soluzione cominciava già a manifestare una notevole idrolisi per quanto si cercasse di eseguire le titolazioni con la massima rapidità possibile.

Per meglio porre in risalto i numeri ora riportati crediamo opportuno darne una rappresentazione grafica (fig. 1).

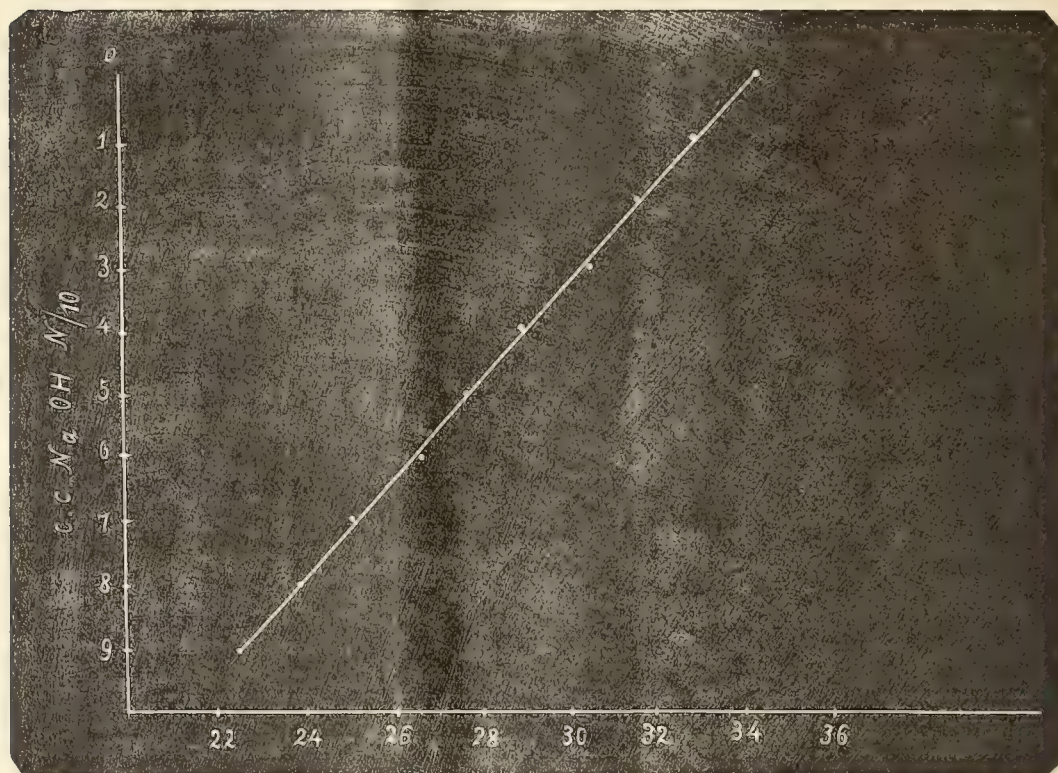



FIG. 1. Conducibilità specifiche.

Notiamo anzitutto che un cmc. della soluzione di acido clorostannico impiegata avrebbe dovuto richiedere per la neutralizzazione cmc. 8.43 (= 2 molec.) di soluz. N/10 di Na OH. La linea che rappresenta le variazioni di conducibilità in funzione dell' alcali aggiunto non manifesta, come vedesi, a questo punto, alcun cambiamento di direzione, ma essa procede oltre nella neutralizzazione di altri equivalenti di cloro dimostrando che anche alla concentrazione relativamente forte cui fu operato l' acido clorostannico, si scinde molecolarmente ed idroliticamente (come lo indicano i valori straordinariamente elevati delle conducibilità specifiche), rendendosi con ciò impossibile la sua titolazione.

L' acido cloroplatinico al contrario mostra in soluzione acquosa un comportamento di forte acido bibasico come risulta dal processo, che a quanto sappiamo non era ancora stato studiato, della sua neutralizzazione eseguita da noi parimenti col metodo Kohlrausch. A 5 cmc. di una soluzione, contenente gram. 0,01501 di acido cloroplatinico per ogni cmc., si aggiungevano

quantità ogni volta crescenti di Na OH N/40, riportando il volume a 25 cmc. Ecco i valori ottenuti:

Cmc. Na OH N/40	Conducib. specifiche	Molec. Na OH per 1 molec. $PtCl^6H^2$
0	3.92	0.000
1	3.69	0.135
2	3.50	0.270
4	3.07	0.540
6	2.71	0.810
7	2.49	0.945
8	2.26	1.080
10	1.85	1.350
12	1.42	1.620
13	1.28	1.755
14	1.18	1.890
15	1.16	2.025
16	1.26	2.160
18	1.45	2.430
20	1.66	2.700

Rappresentiamo graficamente i valori ottenuti (fig. 2). I 5 cmc. adoperati della soluzione platinica richiedevano per la neutralizzazione cmc. 14.73 di Na O H N/40 (= 2 molec.). In questo punto infatti in cui avviene la formazione del sale neutro la conducibilità cessa di diminuire e la linea che rappresenta l'andamento della conducibilità mostra ivi, come vedesi, un cambiamento marcatissimo di direzione. Da ciò deducesi, come è noto, non solo che l'acido cloroplatinico $PtCl^6H^2$ esiste in soluzione acquosa come forte acido bibasico, ma che i suoi due atomi di idrogeno sono entrambi egualmente dissociati a simiglianza di quello che è stato trovato per l'acido solforico ([1]) e per l'acido selenico ([2]), mostrando nel suo tipo complesso uno dei più alti gradi di stabilità.

Questo contrasto così rilevante nel grado di stabilità degli acidi clorostannico e cloroplatinico trova inoltre una grande conferma anche nel comportamento dei relativi sali. Così, a grande differenza del cloroplatinato di potassio $PtCl^6K^2$ che può essere lungamente bollito in soluzione acquosa senza che si alteri menomamente, il clorostannato di potassio $SnCl^6K^2$, anche alla temperatura ordinaria, specie se in soluzioni diluite, si idrolizza subito: le soluzioni di questo assumono tosto una forte reazione acida e dopo qualche tempo si ha un abbondante precipitato di acido stannico. Con questa dissociazione molecolare ed idrolitica del clorostannato di potassio concorda il

([1]) Whitney, Zeischr. phys. Chemie, *20*, 45.

([2]) Miolati e Mascetti, Gazz. Chim. Ital., *31*, 111.

fatto che non ci è stato possibile dalle soluzioni acquose anche molto concentrate di questo sale ottenere per doppio scambio, con soluzioni metalliche, clorostannati insolubili. Mentre ciò è possibile, come è noto, partendo dal cloroplatinato potassico, il quale esiste in soluzioni acquose anche molto diluite normalmente dissociato, come lo mostrano i valori di conducibilità equivalente trovati da Walden [1] per questo sale ($\varDelta = 21{,}3$).

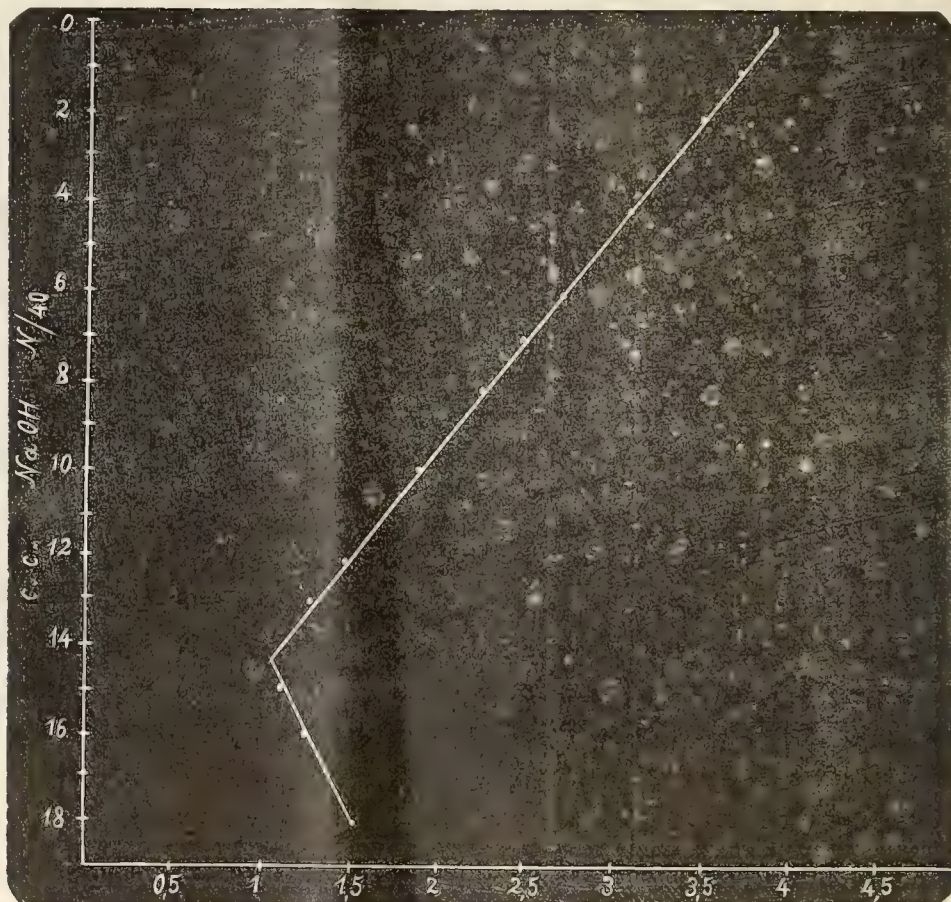



Fig. 2. Conducibilità specifiche.

Volendo concludere su quanto sopra si è esposto devesi ammettere che sia l'acido clorostannico in confronto del cloroplatinico, sia i clorostannati in confronto dei cloroplatinati, in forte contrasto con la perfetta analogia che mostrano apparentemente nella loro costituzione, si presentano dal lato chimico nel loro comportamento generale con caratteri di stabilità così marcatamente diversi da dover ritenere debolissimo l'anione $(SnCl^6)''$ e da essere quasi indotti a riferire i composti clorostannici più al tipo dei composti molecolari $SnCl^4, 2ClX$ che a quello dei complessi. Ed è appunto in causa di questa tendenza così spiccata ai tipi salini doppi che non si rendono possibili, come si è visto, per l'acido clorostannico le sostituzioni degli atomi di cloro con ossidrili che nel caso del platino formano invece quella serie così completa di acidi, da noi esposta in principio di questa Nota.

V. C.

(1) Zeitschr. phys. Chemie, *2*, 78.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia sino al 2 ottobre 1904.

Chimica. — *Azione dell'ioduro di magnesioetile sul piperonal. Nuova sintesi dell'isosafrolo.* Nota di EFISIO MAMELI, presentata dal Socio E. PATERNÒ [1].

Lo studio dell'azione dei composti organo-magnesiaci sul piperonal, quantunque intrapreso da più chimici, era stato interrotto dalle prime difficoltà incontrate facendo agire quest'aldeide con il primo termine della serie, l'ioduro di megnesiometile, perchè invece dell'alcool secondario, che era da attendersi in prima fase, erano stati ottenuti prodotti di decomposizione di esso, i quali inoltre erano stati poco studiati.

Infatti Grignard [2], mentre annovera il piperonal fra quelle aldeidi, che gli hanno fornito solamente l'idrocarburo non saturo corrispondente, non descrive, come fa nei casi analoghi, tale idrocarburo. Contemporaneamente Béhal [3] otteneva invece l'etere-ossido corrispondente all'alcool secondario, ma di questo etere indicava solamente il punto di fusione.

Ora è noto che il radicale piperonilico, sotto funzione diversa, si riscontra fra i prodotti di decomposizione di vari corpi naturali come il safrolo, la cubebina, alcune sostanze che si ricavano dalla corteccia di Paracoto, ecc. Ho pensato che nessuna reazione, meglio di questa dei composti organo-magnesiaci, si poteva prestare a effettuare la sintesi di tali prodotti. Perciò nei

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto chimico dell'Università di Cagliari, Giugno 1904.
[2] Annales de Phys. et de Chim., *24*, 477.
[3] Bull. Soc. chim., Paris, *25*, 275.

lavori, che ho precedentemente pubblicati (¹), ho voluto anzitutto definire esattamente l'azione dell'ioduro di magnesiometile sul piperonal, per chiarire le contradizioni che esistevano in letteratura. Essendo riuscito a dimostrare che essa avviene in modo del tutto normale, perchè ho potuto separare l'alcool metilpiperonilico, oltre l'acetopiperone, il piperoniletilene e l'etere metilpiperonilico, che da esso si formano, ho intrapreso subito una serie di ricerche, che mirano alla sintesi di quelle sostanze o di loro prodotti di trasformazione.

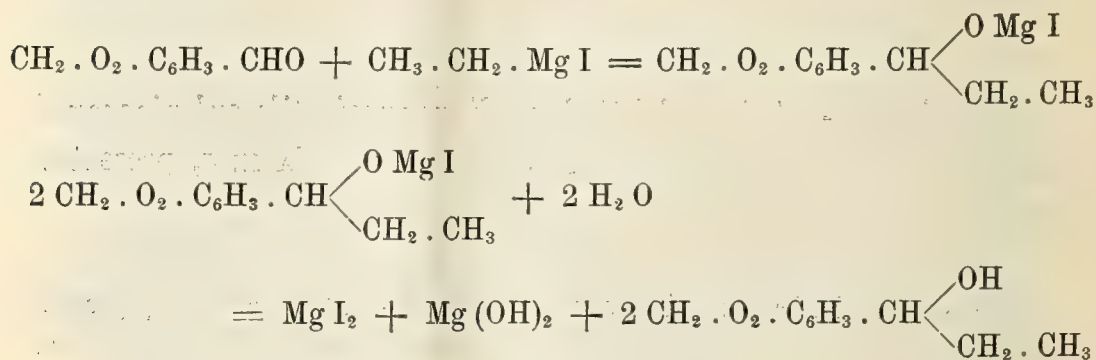
In questo lavoro pubblico la sintesi dell'isosafrolo, ottenuta assieme a quella dell'alcool etilpiperonilico.

Tutto faceva prevedere che questi due prodotti si potessero facilmente ottenere per sintesi con lo stesso procedimento con cui era riuscito a preparare gli omologhi inferiori corrispondenti. Le esperienze confermarono pienamente le previsioni.

Difatti, facendo agire la soluzione eterea del piperonal su quella dell'ioduro di magnesioetile e successivamente l'acqua, si forma l'alcool etilpiperonilico:

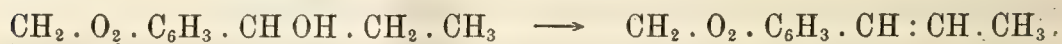
$$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CHO + CH_3 . CH_2 . MgI = CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH\begin{cases} O\,MgI \\ CH_2 . CH_3 \end{cases}$$

$$2\,CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH\begin{cases} O\,MgI \\ CH_2 . CH_3 \end{cases} + 2\,H_2O$$

$$= MgI_2 + Mg(OH)_2 + 2\,CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH\begin{cases} OH \\ CH_2 . CH_3 \end{cases}$$

il quale non era ancora conosciuto, nonostante i numerosi lavori sull'isosafrolo.

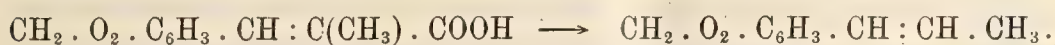
Di quest'alcool ho preparato l'acetilderivato e per l'azione dell'acido cloridrico un cloroderivato, che ho identificato per mezzo del sale doppio, che il suo prodotto di combinazione con la piridina fornisce col cloruro di platino.

L'alcool etilpiperonilico, per azione del calore, perde una molecola di acqua e dà l'idrocarburo non saturo corrispondente, ossia l'isosafrolo, di cui ho potuto così stabilire una nuova via di sintesi:

$$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH\,OH . CH_2 . CH_3 \longrightarrow CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH : CH . CH_3 .$$

Questa sintesi è più elegante ed agevole dell'unica finora conosciuta, a cui erano pervenuti Eykmann (²) e Moureu (³), riscaldando piperonal, propionato di sodio e anidride propionica, che dapprima danno acido metilen-α

(¹) Gazz. chim. ital., *34*, I, 358. — Atti R. Accad. Lincei, 1904, *13*, I, 717.
(²) Ber. deut. Gesell., *22*, 2749.
(³) Bull. Soc. chim., Paris, *15*, 546, 656.

omocaffeico, il quale, perdendo poi una molecola di anidride carbonica, dà isosafrolo:

$$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH : C(CH_3) . COOH \longrightarrow CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH : CH . CH_3 .$$

Ho potuto poi raggiungere un altro risultato degno di nota, ossidando, con miscela cromica, l'alcool etilpiperonilico. Quest'ossidazione mi ha condotto al propiopiperone o piperoniletilchetone:

$$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CHOH . CH_2 . CH_3 \longrightarrow CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CO . CH_2 . CH_3 .$$

Sulla formula di questo corpo vi era stata sul principio qualche incertezza, per riguardo alla posizione che il carbonile occupava nella catena laterale. Angeli [1], che l'ottenne per il primo, fra i prodotti di riduzione del perossido del diisonitrosoisosafrolo, tra le due formule:

$$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CO . CH_2 . CH_3 \quad , \quad CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH_2 . CO . CH_3$$

credette più probabile la seconda e lo chiamò omoacetopiperone. In seguito Ciamician e Silber [2], che ebbero questo chetone per azione della potassa sulla dimetilparacotoina, giudicarono più esatta la prima formula, la quale venne poi dimostrata da Wallach e Pond [3], che prepararono questo chetone, per una trafila di reazioni, passando dal dibromoisosafrolo al suo composto con metilato di potassio, poi all'ossima e da questa con acido solforico diluito al propiopiperone [4].

Finora quindi questo corpo era stato ottenuto per vie indirette. La nuova preparazione che io ne descrivo, per ossidazione dell'alcool etilpiperonilico, fissa la sua formula, per la prima volta, con un procedimento diretto e decisivo.

Parte sperimentale.

Alla soluzione eterea di una molecola di magnesioetile, preparata secondo il metodo generale di Grignard [5] e mantenuta fredda, si aggiunge a poco a poco e agitando di continuo, una molecola di piperonal, anch'essa in soluzione eterea. Ogni goccia di questa ultima soluzione provoca la formazione di fiocchi gialli, che, sul principio, si sciolgono rapidamente, poi si raccolgono in una massa cristallina gialla, insolubile nell'etere e che, dopo un riposo di 24 ore, vien trattata con ghiaccio e sciolta con acido acetico diluito. Si ha così la separazione del liquido in due strati.

(1) Gazz. chim. ital., *22*, II, 474, 481.
(2) Gazz. chim. ital., *23*, II, 208; *24*, I, 539.
(3) Ber. deut. chem. Gesell., *28*, 2719.
(4) L'altro chetone isomero $CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH_2 . CO . CH_3$ fu recentemente preparato da Wallach (Annalen, *332*, 332).
(5) Ann. de Phys. et de Chim., *24*, 437.

Lo strato acquoso, distillato a vapor d'acqua, saturato con cloruro di sodio, ed estratto con etere non diede alcun residuo. Lo strato etereo, dopo lavaggio con bicarbonato sodico, vien sbattuto a lungo e ripetutamente con bisolfito sodico, che asporta il piperonal non combinato, in proporzione della quinta parte circa della quantità impiegata. Rilavato quindi con bicarbonato sodico e asciugato con cloruro di calcio, il liquido etereo viene distillato a bagno maria per scacciare la maggior parte del solvente e il residuo giallo, paglierino, limpido si distilla a pressione ridotta. In quest'ultima operazione, si ha decomposizione della sostanza, perchè il liquido sobbolle fortemente e nella canna del refrigerante si depositano gocce di acqua, provenienti dalla decomposizione dell'alcool. La maggior parte del prodotto, in una prima distillazione, passa a 170-175°, sotto la pressione di 20 mm. di Hg; ma se questa porzione si ridistilla alla stessa pressione, passa intorno a 150°, con nuova e più abbondante separazione di acqua. Operando cautamente, senza prolungare troppo il riscaldamento, ho potuto tuttavia isolare inalterata e purificare la prima porzione, per cui nel complesso ho ottenuto le seguenti frazioni:

1ª p. e. 149°, a 20 mm. di pressione, costituita dall'idrocarburo non saturo, o isosafrolo;

2ª p. e. 172-175°, alla stessa pressione, costituita dall'alcool etilpiperonilico.

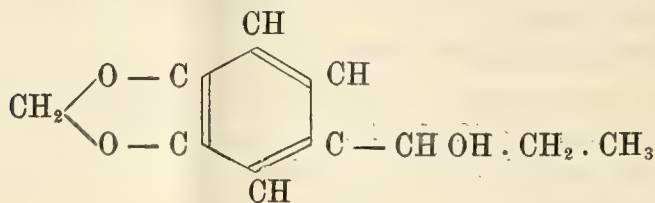
Le porzioni precedenti, intermedie e superiori erano scarse e ridistillate diedero unicamente l'idrocarburo.

Il risultato finale della reazione non si modifica, usando mezza molecola o meno di piperonal.

Devo notare che il trattamento con bisolfito sodico della soluzione eterea ottenuta dalla reazione principale, fu sempre fatto immediatamente dopo la preparazione. In queste condizioni non ho potuto constatare la presenza dell'etere etilpiperonilico. Cercherò di ottenere questa eterificazione, abbandonando a sè, per lungo tempo, il residuo di detta soluzione eterea, come feci per l'alcool metilpiperonilico.

Alcool etilpiperonilico

(3.4 metilen-3.4 diossifenil-1 propan 1^1ol)

$$CH_2\langle{}^{O-C}_{O-C}\ \text{(anello benzenico con CH, CH, CH)}\ C-CH\,OH\,.\,CH_2\,.\,CH_3$$

Distillando cautamente, a 20 mm. di pressione, il residuo ottenuto dalla reazione fra piperonal e ioduro di magnesioetile, nel modo già descritto, si

ottiene un liquido oleoso p. e. 172-175°, con lieve odore, che ricorda l'isosafrolo, solubile in benzina, in etere, in cloroformio, in alcool, in acido acetico, in piridina, insolubile in acqua. Il suo peso specifico fu trovato $d_{15°}$ = 1,189. In miscela frigorifera *a* — 10° non si solidifica.

All'analisi fornì i seguenti risultati, nei quali il lieve eccesso di carbonio è dovuto a tracce di idrocarburo, da cui è difficile separarlo completamente.

I. Sostanza gr. 0,2030: H_2O gr. 0,1251, CO_2 gr. 0,4994
II. » gr. 0,3015: H_2O gr. 0,1850, CO_2 gr. 0,7411

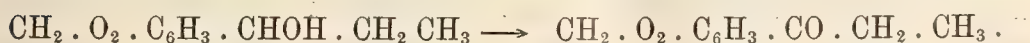
	Trovato % I.	Trovato % II	calcolato per $C_{10}H_{12}O_3$
C	67,09	67,04	66,63
H	6,89	6,86	6,71

La determinazione del peso molecolare fu fatta crioscopicamente in soluzione benzenica e ottenni le seguenti cifre:

C_6H_6	Sostanza	C	Δ	P. M. Trovato	P. M. calcolato
gr. 6,7932	gr. 0,0623	0,917	0°,274	163,99	178,74
	0,1277	1,880	0°,531	173,48	
	0,2075	3,055	0°,828	180,79	

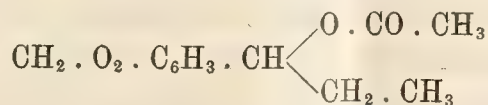
L'alcool etilpiperonilico all'ebollizione si decompone in acqua e nell'idrocarburo non saturo, facilmente e completamente a pressione ordinaria, più lentamente a pressione ridotta. È però meno instabile del suo omologo inferiore: l'alcool metilpiperonilico. L'acido solforico lo trasforma a freddo in una massa pastosa di un bel colore rosso vivace persistente.

Con miscuglio cromico dà il propiopiperone, di cui dirò in appresso:

$$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CHOH . CH_2 CH_3 \longrightarrow CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CO . CH_2 . CH_3 .$$

Si combina con anidride acetica dando un derivato che descriverò in seguito.

Dunque il comportamento chimico, d'accordo con i risultati analitici dimostrano che il corpo in questione è veramente un alcool secondario, cui spetta la formula, che gli ho attribuito, di un omologo superiore dell'alcool piperonilico $CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH_2OH$.

Acetilderivato.

$$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH \begin{cases} O . CO . CH_3 \\ CH_2 . CH_3 \end{cases}$$

Si ottiene riscaldando l'alcool etilpiperonilico con un eccesso di anidride acetica, in presenza di una piccola quantità di acetato sodico fuso. Per la

decomponibilità dell'alcool, non si può portare la miscela all'ebollizione; basta del resto riscaldare la miscela a 100° per tre ore e, dopo raffreddamento, aggiungere dell'acqua. Precipita così un olio, che, separato, lavato prima con acqua, poi con soda diluita, asciugato su cloruro di calcio e distillato a 12 mm. di pressione, passò per la maggior parte a 182-185°. Per assicurarmi che non si fosse formato l'idrocarburo non saturo, ne trattai una piccola porzione con acqua di bromo, che non venne decolorata.

Ê un liquido bianco, oleoso, con odore lievemente acetico, grato.

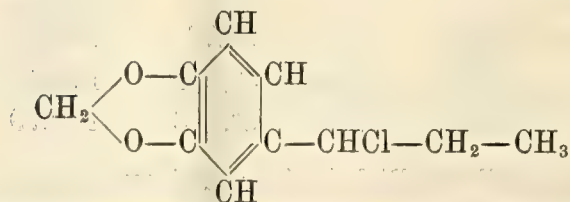
La combustione diede le cifre volute per l'acetilderivato.

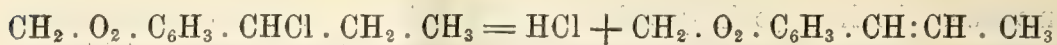
Sostanza gr. 0,2475: H_2O gr. 0,1400, CO_2 gr. 0,5910

	Trovato %	calcolato per $C_{12}H_{14}O_4$
C	65,12	64,83
H	6,33	6,35

Clorodiidroisosafrolo.

(3.4 metilen — 3.4 diossifenil — 1[1] cloro 1 propane).

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}O-C\\O-C\end{matrix}\right. \text{(anello benzenico: CH, CH, CH)}\;C-CHCl-CH_2-CH_3$$

Se si fa passare una corrente di acido cloridrico secco in una soluzione eterea di alcool etilpiperonilico, raffreddata con miscela frigorifera, il gas viene assorbito in notevole quantità. Interrompendo l'operazione quando la soluzione è satura di acido cloridrico, si ottiene un olio scuro fumante, in cui si notano delle gocce di acqua. Si tratta con poco ghiaccio rapidamente, si separa dall'acqua, si asciuga su cloruro di calcio e si distilla l'eccesso di etere. Se si tenta di purificare, per mezzo della distillazione a pressione ridotta, il liquido oleoso scuro così ottenuto, contenente il clorodiidroisosafrolo, questo si decompone in acido cloridrico e isosafrolo:

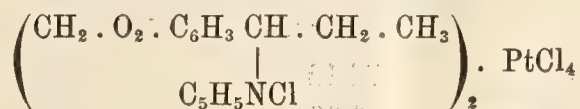
$$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CHCl . CH_2 . CH_3 = HCl + CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH:CH . CH_3$$

come ho potuto constatare per la presenza di quest'ultimo nei prodotti di decomposizione.

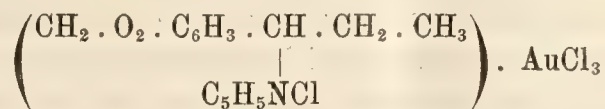
Non potendo perciò ottenere il prodotto puro, ho cercato di dimostrarne la composizione per mezzo di qualche suo derivato. Ho così preparato il suo prodotto di combinazione con la piridina e i sali doppi, che questo prodotto di combinazione forma con i cloruri di platino e d'oro.

Mescolando a freddo una molecola del clorodiidroisosafrolo con una molecola di piridina, entrambe in soluzione nell'etere assoluto, dopo due giorni

di riposo, si separano dei cristalli paglierini raggruppati. Cristallizzazioni più abbondanti e più belle si ottengono operando con le soluzioni cloroformiche. I cristalli separati vennero lavati con etere e quindi sciolti in acqua. Questa soluzione acquosa dà un precipitato giallo-rossastro con cloruro di platino e rosso-aranciato con cloruro di oro. Entrambi i precipitati son pesanti, polverulenti, micro-cristallini, poco solubili in acqua calda e ancor meno a freddo. Furono purificati facendoli cristallizzare da una soluzione bollente diluitissima di acido cloridrico. Non contengono acqua di cristallizzazione. Il sale di platino riscaldato comincia a imbrunire verso 170°; elevando la temperatura, si annerisce sempre di più, finchè fonde con profonda decomposizione tra 180 e 185°. Il sale di oro annerisce verso 135° e fonde decomponendosi a 140-145°.

L'analisi del sale di platino mi ha portato alla formula:

$$\left(\begin{array}{l} CH_2 . O_2 . C_6H_3 \, CH . CH_2 . CH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad C_5H_5NCl \end{array}\right)_2 . PtCl_4$$

mentre quella del sale di oro corrisponde alla formula:

$$\left(\begin{array}{l} CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH . CH_2 . CH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad C_5H_5NCl \end{array}\right) . AuCl_3$$

Sale di platino seccato nel vuoto gr. 0.2336, non perdette di peso a 100°, e diede gr. 0,0495 di platino.

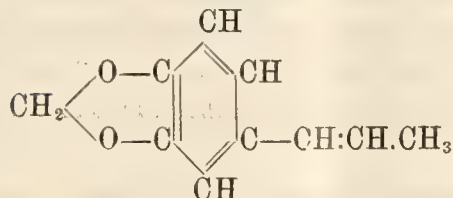
	Trovato °/₀	calcolato per $C_{30}H_{32}O_4N_2Cl_6Pt$
Pt	22,13	21,84

Sale di oro gr. 0,2350: Au gr. 0,0786.

	Trovato °/₀	calcolato per $C_{15}H_{16}O_2NCl_4Au$
Au	33,45	33,93

Isosafrolo.

(3.4 metilen — 3.4 diossifenil — 1[1] propene)

```
                CH
       O—C ⁄  ⟍ CH
CH₂ ⟨     ‖      |
       O—C ⟍  ⁄ C—CH:CH.CH₃
                CH
```

Quest'idrocarburo è conosciuto da molto tempo. Si prepara per azione degli alcoli o degli alcoolati dal safrolo ([1]). La sua formola di costituzione

([1]) Bull. Soc. chim. de Paris, 1869, *11*, 465; Ber. deut. chem. Gesell., *17*, 1935, 1940; *23*, 859, 1159; Gazz. chim. ital., *20*, 551, 570; *23*, II, 101; Centralblatt., 1897, I, 914; Comp. rend., *124*, 40

fu stabilita in base a quella dell'omologo safrolo, per i lavori di parecchi autori ([1]), e la sua sintesi fu, come già dissi, effettuata da Eykmann ([2]) e da Moureu ([3]) e illustrata specialmente da quest' ultimo.

Io son pervenuto all' isosafrolo per disidratazione dell'alcool etilpiperonilico. Sotto l'azione del calore, quest'alcool, come abbiamo visto, si decompone incompletamente a pressione ridotta e più profondamente a pressione ordinaria, dando acqua e isosafrolo. Il prodotto così ottenuto presenta, dopo purificazione, l'aspetto e l'odore grato caratteristico dell' isosafrolo. Distillato a pressione ordinaria bolle a 246-248°, come è noto, e alla pressione di 20 mm. di mercurio bolle a 149°.

La combustione mi dette i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2200 : H_2O gr. 0,1254, CO_2 gr. 0.5979.

	Trovato %	calcolato per $C_{10}H_{10}O_2$
C	74,12	74,04
H	6,38	6,22

Si purifica distillandolo a vapor d'acqua. È solubilissimo in etere e in benzina. La soluzione benzenica si intorbida leggermente con etere di petrolio, ma non dà alcun precipitato, a differenza del suo omologo inferiore, il metilendiossistirolo, che, in quelle condizioni, dà un precipitato bianco, costituito dal suo polimero, come dimostrai in altra Nota precedente ([4]).

Per maggior conferma volli prepararne dei derivati. L'azione di un eccesso di bromo, in soluzione cloroformica mi fornì un corpo solido, cristallizzato in aghi p. f. 109°, coincidente col tribromoderivato già noto ([5]). In soluzione eterea, facendo reagire una molecola di bromo su una molecola di isosafrolo, ottenni il bibromoderivato, sotto forma di olio incoloro, anch'esso già noto ([6]).

Per azione prolungata dell'acqua di bromo sull' isosafrolo sospeso in acqua, ottenni un bromoderivato, che cristallizza dal cloroformio o dall'etere di petrolio in aghi incolori, p. f. 208°, che descriverò in una prossima Memoria. Inoltre per azione dell'acido bromidrico sull' isosafrolo in soluzione eterea, ebbi un olio denso, scuro, che accenna a solidificarsi, e di cui non ho potuto ancora stabilire la costituzione, ma che continuerò a studiare.

([1]) Oltre i lavori citati vedi: Rec. trav. chim. Pay-Bas, *4*, 32; Ber. deut. chem. Gesell., *19*, 1904; *21*, 474; *22*, 2749, 2861; *24*, 2879, 3488.

([2]) L. c.

([3]) L. c.

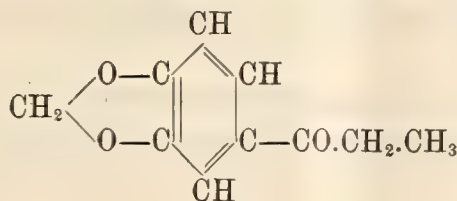
([4]) Gazz. chim. ital., 34, I, 368, 370.

([5]) Gazz. chim. ital., *20*, 577; Journ. Amer. chem. Soc. *24*, 341.

([6]) Ber. deut. chem. Gesell., *28*, 2719; Journ. Amer. chem. Soc. *24*, 339.

Propiopiperone.

(3.4 metilen — 3.4 diossifenil — 1 propan 1[1] one).

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}O-C\\O-C\end{matrix}\right. \text{(ring: CH, CH, CH)} C-CO.CH_2.CH_3$$

Ho già accennato alle tre principali vie, seguite fin qui per ottenere questo corpo (1) e alla discussione circa la sua formula, ormai fissata con sicurezza.

Gr. 10 di alcool etilpiperonilico vennero aggiunti alla miscela di gr. 16,5 di bicromato potassico, sciolti in gr. 85 di acqua, e gr. 13 di acido solforico. Il liquido diviene subito oscuro e opaco e la temperatura si eleva rapidamente, ma, data la volatilità del chetone, è necessario raffreddare in modo che la temperatura non superi i 50°. Si agita continuamente la miscela, fino a completo raffreddamento, indi si estrae con etere e questo, lavato con soda caustica, asciugato con cloruro di calcio, e distillato, lascia un residuo scuro oleoso, che, abbandonato a sè, anche per molti giorni, non cristallizza, ma si combina facilmente in soluzione acetica con la fenilidrazina. Per purificare questo prodotto impuro ottenuto dall'ossidazione, lo si distilla a vapor d'acqua e si ha così un olio leggermente giallognolo, che, dopo qualche ora di riposo, cristallizza in aghetti incolori p. f. 39° — concordemente a quanto era stato trovato dai diversi autori per il propiopiperone — e conserva questo punto di fusione anche se cristallizzato dall'etere.

A maggior conferma volli preparare l'idrazone, che cristallizzato lentamente dall'alcool, mi fornì aghi rossi p. f. 97°, che all'aria si resinificano (2).

Ringrazio lo studente Ezio Alagna, per l'aiuto prestatomi in alcune preparazioni descritte in questa Nota.

(1) Vedi ancora Centralblatt 1902, I, 1163; Ber. deut. chem. Gesell., *36*, 3580.
(2) Gazz. chim. ital, *23*, II, 482.

Chimica. — *Sulla costituzione degli stannati* [1]. Nota di I. BELLUCCI e N. PARRAVANO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

In prosecuzione di una nostra Memoria precedente [2] esponiamo in questa Nota la parte sperimentale da noi eseguita relativamente alla costituzione degli stannati.

Prendiamo anzitutto in considerazione gli stannati di sodio e di potassio, cui oggidì si attribuisce universalmente la formola $Sn O^3 X'_2, 3 H^2 O$, ed intorno ai quali esistono numerose Memorie riferentisi più che altro ai metodi di preparazione, essendo, come è noto, lo stannato di sodio (Präparirsalz) largamente adoperato nella industria tintoria. Basterà perciò citare i lavori di Moberg [3], di Frémy [4], di Marignac [5], di Ordway [6], e di Ditte [7]. Sono tutti concordi questi chimici nello attribuire ai due stannati la formola $Sn O^3 X'_2, 3 H^2 O$, tranne Frémy (loc. cit.) che ha loro assegnato la formola $Sn O^3 X'_2, 4 H^2 O$, stabilendo però, nelle analisi da lui eseguite, la percentuale dell'acqua soltanto per differenza.

I modi di preparazione dei due stannati alcalini, lasciando in disparte quelli industriali, sono varî. Possono ottenersi agendo con un eccesso di idrato alcalino su una soluzione di cloruro stannico (Frémy), sia facendo agire l'idrato stannoso in soluzione concentrata e bollente di idrato potassico (Ditte), sia fondendo l'acido metastannico con un eccesso di idrato alcalino (Frémy, Marignac).

È questo ultimo metodo, perfezionato da Marignac sulle orme delle indicazioni di Frémy, e certamente il più conveniente e preferibile agli altri per il maggior rendimento, che noi abbiam seguito per la preparazione dei due sali alcalini.

Per purificare gli stannati di sodio e di potassio, dopo averli raccolti e ben spremuti alla pompa, si agitavano rapidamente e per un paio di volte, con poca acqua fredda, e si lavavano quindi con alcool etilico (nel quale sono insolubili) fino a scomparsa completa della reazione alcalina. I due stannati così ottenuti e purificati furon seccati prima su cloruro di calcio, poi in istufa a 100°, ove, lungamente mantenuti, non perdono nulla del proprio

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.
[2] Questi Rendiconti, pag. 307.
[3] Berzelius Jahresberichte, *22*, 142.
[4] Ann. de chimie et phys. [3] *12*, 460; *23*, 385.
[5] Ann. min. (5) *15*, 278; Oeuvres complètes, I, 591.
[6] Jahresberichte, 1865, 240.
[7] Ann. de chimie et phys. [5] *27*, 145.

peso. Le analisi che qui sotto riportiamo furono infatti da noi eseguite sui sali seccati a 100°, e confermano per questi sali la formola $SnO^3X^2, 3H^2O$. Per analizzarli si calcinavano gli stannati in presenza di acido solforico. Si otteneva così un residuo di biossido di stagno e di solfato alcalino, i quali venivano separati con acqua calda, pesando il solfato asportato ed il biossido rimasto indisciolto.

Intorno alla determinazione dell' acqua da dedursi dalla perdita di peso per arroventamento del sale, ci soffermeremo più sotto estesamente.

Riferiamo frattanto i risultati analitici ottenuti:

Sale di sodio $SnO^3Na^2, 3H^2O$

I Sost. gr. 0,4128 ⟶ gram. 0,2318 SnO^2 ⟶ gram. 0,1618 SO^4Na^2
II " " 0,4731 ⟶ " 0,2648 " ⟶ " 0,1845 "
III " " 0,9439 ⟶ " 0,1896 H^2O.
IV " " 1,2337 ⟶ " 0,2542 "

Riferendosi a 100 p. di sostanza si ha:

	Trovato				Trovato da Marignac	Calcolato
	I	II	III	IV		per $SnO^3Na^2, 3H^2O$
Sn	44.18	44.03	—	—	43.93	44.44
Na	17.60	17.51	—	—	17.04	17.29
H^2O	—	—	20.09	20.06	20.51	20.27

Sale di potassio $SnO^3K^2, 3H^2O$

I Sost. gr. 0,4746 ⟶ gram. 0,2366 SnO^2 ⟶ gram. 0,2774 SO^4K^2
II " " 0,4428 ⟶ " 0,2210 " ⟶ " 0,2590 "

Riferendosi a 100 p. di sostanza, si ha:

	Trovato		Trovato da Marignac	Calcolato
	I	II		per $SnO^3K^2, 3H^2O$
Sn	39.22	39.27	39.98	39.65
K	26.24	26.26	26.27	26.20
H^2O	—	—	—	18.09

È d' uopo ora, come si è detto, fermarci sull' azione che il calore esercita sovra questi due stannati alcalini, perchè è appunto da questa azione che noi deduciamo una prima prova che le tre molecole di acqua degli stannati non possono riguardarsi come acqua di cristallizzazione.

I. Alla temperatura di 100° i due stannati di sodio e di potassio, che pure contengono tre molecole di acqua, non perdono nulla del proprio

peso, nè alterano affatto il loro aspetto cristallino, nè la loro solubilità in acqua.

Lo stannato di sodio $SnO^3Na^2, 3H^2O$ comincia a perdere acqua soltanto alla temperatura di 140° (0,94 $_0/^0$). Occorre un forte arroventamento per raggiungere la costanza di peso, nel quale caso il sale, come vedesi dalle analisi su riportate, abbandona quantitativamente le sue tre molecole di acqua. Lo stannato così arroventato acquista l'aspetto di una polvere bianca, opaca, la quale non contiene idrato sodico (l'alcool non assume reazione alcalina), nè tracce sensibili di carbonato. Trattando con acqua alla temperatura ordinaria questo sale residuo (SnO^3Na^2), non si avverte la minima elevazione di temperatura. A grande differenza però dal sale sodico idrato (SnO^3Na^2, $3H^2O$), il sale calcinato non accenna menomamente a sciogliersi nell'acqua e, per quanto agitato, torna rapidamente a fondo del recipiente come polvere pesante. Se si eleva la temperatura, l'acqua provoca subito un'idrolisi ed il residuo si trasforma in acido stannico, idrolisi che del resto si manifesta notevolmente anche a temperatura ordinaria.

Lo stannato sodico $SnO^3Na^2, 3H^2O$ allorchè ha perso per azione del calore tre molecole di acqua, si trasforma adunque in uno stannato (SnO^3Na^2) che non solo non si scioglie inalterato nell'acqua, e tanto meno ha quindi tendenza a riassumere le tre molecole di acqua per tornare al sale originario, ma viene con rapidità dall'acqua stessa decomposto, a grande differenza del sale idrato che si scioglie notevolmente nell'acqua, ove a temperatura ordinaria subisce un'idrolisi di grado molto minore.

Ma ancor più notevole è l'azione del calore sullo *stannato di potassio* $SnO^3K^2, 3H^2O$.

Già Frémy (loc. cit.) nella sua prima Memoria sugli stannati, sebbene non abbia dosato l'acqua direttamente nei sali di sodio e di potassio, si era accorto che lo stannato di potassio esposto alla temperatura del rosso, si disidrata solo in parte (egli giunse ad una perdita del 17 $^0/_0$) e che, calcinato a lungo una parte della potassa diventava libera. Ad onta di tutto ciò Frémy ammise che lo stannato di potassio poteva ridursi anidro e che era soltanto questione di raggiungere per ciò temperature molto elevate.

Marignac (loc. cit.) asserisce che lo stannato di potassio « perde per calcinazione l'acqua senza fondere, ma la perdita di peso non rappresenta tutta l'acqua allontanata, perchè vi è sempre assorbimento di anidride carbonica, tanto è vero che il residuo fa sempre effervescenza con gli acidi e non si ridiscioglie che molto incompletamente ». A lato delle analisi da noi eseguite sugli stannati di sodio e di potassio, abbiamo riportato, come sopra vedesi, le percentuali trovate da Marignac, dalle quali emerge infatti che mentre egli è riuscito, come noi, a dosare l'acqua nel sale sodico, non riporta affatto la percentuale di acqua relativa al sale di potassio, in coincidenza con quello che anche a noi è occorso sperimentalmente.

Ditte (loc. cit.) ammette infine che lo stannato di potassio perde per azione del calore in prima fase due molecole di acqua, e che riscaldando più oltre si giunge a disidratare completamente il sale. Il sale anidro, secondo Ditte, tende inoltre a riassorbire con molta avidità l'umidità atmosferica e mescolato con piccola quantità di acqua vi si combina istantaneamente svolgendo calore. Anche nelle sue *Leçons sur les métaux* (II, 319) Ditte conferma che lo stannato di potassio può col calore ridursi anidro ed in tale stato è avidissimo di riassorbire l'acqua.

Trovansi adunque concordi Frémy, Marignac e Ditte nello ammettere che il sale $SnO^3K^2, 3H^2O$ possa per forte calcinazione ridursi anidro. Le asserzioni di questi chimici sono in completo disaccordo con i risultati delle nostre prove sperimentali, risultati che per sommi capi così possono riassumersi.

Lo stannato di potassio $SnO^3K^2, 3H^2O$ comincia a perdere acqua soltanto alla temperatura di 130° (1,4 %; a 150° 1,97 %). Arroventato per lungo tempo, in atmosfera d'aria esente di anidride carbonica, dette un massimo di perdita corrispondente al 14,50 %, ben lungi quindi da 18,09 %, calcolato per tre molecole di acqua.

Dopo la calcinazione esso perde completamente, come il sale sodico, l'aspetto lucente e si riduce ad una polvere bianca, opaca, pesante.

Anche soltanto riscaldato a 130°-140° (temperatura minima a cui comincia a perdere acqua), accenna già notevolmente a decomporsi in acido stannico e potassa (idrato e carbonato), vale a dire non possono col calore allontanarsi tracce di acqua dalla molecola dello stannato di potassio senza che questa si demolisca.

Calcinato fortemente, ma per breve tempo (10 minuti) lascia un residuo che contiene fortissima quantità d'idrato e carbonato di potassio. Trattato questo residuo con poca acqua è pur vero, come dice Ditte, che si ha una forte elevazione di temperatura, nel mentre resta indisciolto, come sostanza polverosa, il biossido di stagno parzialmente o totalmente scisso dallo stannato. Ma questa elevazione di temperatura provocata dall'acqua sul residuo, è da Ditte erroneamente attribuita allo stannato anidro, avidissimo, secondo tale Autore, di ricombinarsi con l'acqua. Essa è invece dovuta unicamente all'idrato di potassio, risultante dalla demolizione dello stannato. Tanto è vero che se si esaurisce prima tale residuo con alcool assoluto (il quale non asporta in tal caso tracce di stagno, ma unicamente l'idrato potassico) e si torna a seccare nuovamente (a 130°) non si ha poi con l'acqua alcuna elevazione di temperatura.

Se si calcina poi lo stannato fortemente e per lo spazio di più ore, il residuo contiene soltanto fortissime quantità di carbonati (l'alcool non assume più reazione alcalina). Trattando con poca acqua questo residuo non si nota alcuna elevazione di temperatura, venendosi così a confermare che la causa

di questa è unicamente da attribuirsi all'idrato di potassio, in questo ultimo caso completamente trasformato in carbonato dalla più lunga calcinazione all'aria. L'acqua non asporta da questo ultimo residuo tracce di stagno, il che dimostra che la scissione dello stannato per opera di una prolungata calcinazione è totale.

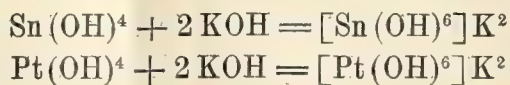
È importante notare che uno di noi ha trovato che anche il platinato potassico $Pt(OH)^6 K^2$, qualora venga riscaldato sopra i 100°, perchè possa eliminare acqua, comincia subito a demolirsi, con liberazione di potassa, in modo del tutto analogo a quello che avviene per lo stannato di potassio.

L'insieme di tutti questi fatti sperimentali ora esposti per gli stannati di sodio e di potassio, parla in grande favore di un ufficio ben più notevole tenuto dalle tre molecole d'acqua nella costituzione dei due stannati, di quello che possa essere esercitato dall'acqua di cristallizzazione.

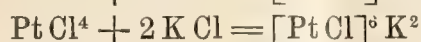
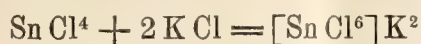
Proseguiamo oltre nella esposizione di altri fatti sperimentali sui quali si poggia la dimostrazione della costituzione degli stannati secondo la formola $[Sn(OH)^6]X'_2$.

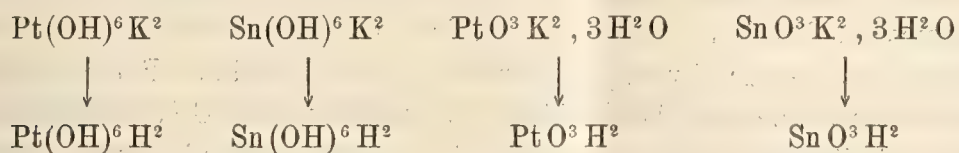
II. È noto che gli ossi-platinati alcalini $[Pt(OH)^6]X^2$, e per essi consideriamo il sale potassico $[Pt(OH)^6]K^2$, possono ottenersi bollendo l'acido cloroplatinico $PtCl^6H^2$ con forte eccesso d'idrato potassico. A somiglianza di ciò partendo dall'acido clorostannico $SnCl^6H^2$, ed agendovi con eccesso d'idrato di potassio, si doveva giungere allo stannato $[Sn(OH)^6]K^2$. L'operare però in soluzioni di acido clorostannico, per lo stato di scissione molecolare in cui questo vi si trova, equivaleva ad agire su soluzioni di cloruro stannico. Frémy (loc. cit.) ha infatti ottenuto lo stannato di potassio $SnO^3K^2, 3H^2O$ per azione di un eccesso di idrato potassico sulle soluzioni di cloruro stannico. Noi abbiamo ripetuto questo metodo di preparazione e siamo giunti infatti ad ottenere, sebbene con pessimo rendimento, lo stannato di potassio $SnO^3K^2, 3H^2O$, lo stesso che ottiensi dalla fusione dell'acido metastannico con idrato potassico.

Può adunque ottenersi lo stannato di potassio $Sn(OH)^6K^2$ dalle soluzioni di cloruro stannico, come il platinato di potassio $Pt(OH)^6K^2$ può anche essere ottenuto dalle soluzioni di cloruro platinico. Per conveniente azione dell'idrato potassico sui due cloruri platinico e stannico, si precipitano in prima fase gli idrati, stannico $Sn(OH)^4$ e platinico $Pt(OH)^4$, i quali si sciolgon poi nell'eccesso di alcali, combinandosi a due molecole di idrato alcalino, per formare i relativi stannati e platinati complessi:

$$Sn(OH)^4 + 2KOH = [Sn(OH)^6]K^2$$
$$Pt(OH)^4 + 2KOH = [Pt(OH)^6]K^2$$

in modo perfettamente analogo a come i relativi cloruri stannico e platinico

si addizionano a due molecole di cloruro di potassio per dare i relativi clorostannati e cloroplatinati:

$$Sn\,Cl^4 + 2\,K\,Cl = [Sn\,Cl^6]\,K^2$$
$$Pt\,Cl^4 + 2\,K\,Cl = [Pt\,Cl]^6\,K^2$$

III. A somiglianza di come dal platinato potassico $[Pt(OH)^6]K^2$ può ottenersi per azione di un acido più forte il relativo acido $[Pt(OH)^6]H^2$, doveva ottenersi dalla soluzione dello stannato potassico $[Sn(OH)^6]K^2$ l'acido esa-ossistannico $[Sn(OH)^6]H^2$. Alle formole del platinato e dello stannato di potassio $[Pt(OH)^6]K^2$ ed $[Sn(OH)^6]K^2$ equivalgono, come ben vedesi, anche le due formole $Pt\,O^3\,K^2, 3\,H^2\,O$ ed $Sn\,O^3\,K^2, 3\,H^2\,O$. Se, come dovremo ammettere, le tre molecole d'acqua del platinato e dello stannato invece di essere di cristallizzazione fanno parte integrante della costituzione del sale, dovremo avere nell'un caso o nell'altro, due prodotti ben diversi allorchè provochiamo da questi sali, con un acido più energico, la precipitazione dei relativi acidi platinico e stannico, e precisamente:

$$\begin{array}{cccc} Pt(OH)^6K^2 & Sn(OH)^6K^2 & Pt\,O^3\,K^2, 3\,H^2O & Sn\,O^3\,K^2, 3\,H^2O \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ Pt(OH)^6\,H^2 & Sn(OH)^6\,H^2 & Pt\,O^3\,H^2 & Sn\,O^3\,H^2 \end{array}$$

vale a dire nel primo caso un biossido combinato a quattro molecole di acqua, nell'altro un biossido combinato ad una sola molecola di acqua.

Essendo stato dimostrato da uno di noi [1] che dal platinato potassico, a mezzo di un acido, si ottiene sempre l'acido $Pt(OH)^6\,H^2$, rimaneva ad eseguire questa prova per lo stannato potassico.

A tal uopo abbiamo precipitato dalla soluzione di stannato di potassio l'acido stannico a mezzo di una limitata quantità di acido cloridrico diluito, raffreddando con ghiaccio. Si lavò con acqua fredda ripetutamente il precipitato gelatinoso, si raccolse su filtro e si lasciò seccare su carta, esposto all'aria. Dopo sei giorni di tale essiccamento la percentuale dell'acqua era divenuta costante e tale si mantenne anche dopo un mese di tempo. Riportiamo i risultati delle analisi eseguite su quest'acido stannico; il biossido di stagno, residuo della calcinazione, veniva ripesato per controllo anche dopo di aver asportato con acqua le piccole impurezze rimaste aderenti al precipitato, malgrado i numerosi lavaggi.

I.	Sost. gram.	0,3154	⟶	gram.	0,2524	$Sn\,O^2$
II.	» »	0,4431	⟶	»	0,0818	H^2O
III.	» »	0,5632	⟶	»	0.1052	»

(1) Bellucci, questi Rendiconti, *12*, II, 1903, pag. 633.

Riferendosi a 100 parti di sostanza, si ha:

	Trovato			Calcolato
	I	II	III	per $SnO^2, 2H^2O$
Sn	62.96	—	—	63.54
H^2O	—	18.46	18.67	19.36

L'acido stannico analizzato corrisponde quindi alla formula $SnO^2, 2H^2O$ ossia $Sn(OH)^4$. La precipitazione dell'acido stannico dallo stannato di potassio era già stata fatta da Frémy, il quale ottenne un idrato che, seccato *nel vuoto*, aveva la composizione SnO^2, H^2O. Infatti se l'idrato $Sn(OH)^4$, stabile nelle ordinarie condizioni di temperatura e pressione, si pone allo stato polverizzato all'azione del vuoto, esso si riduce ad SnO^3H^2. Per la dimostrazione che ci eravamo proposti giova egualmente l'aver ottenuto dallo stannato $Sn(OH)^6K^2$ l'idrato $Sn(OH)^4$ che non può supporsi certo derivato dal tipo $SnO^3K^2, 3H^2O$, il quale avrebbe dovuto dare l'idrato SnO^3H^2.

Anche nel caso dei tipi ossidrilati riscontriamo adunque un minor grado di stabilità delle forme stanniche in confronto di quelle platiniche. Così noi sappiamo che l'acido cloroplatinico $PtCl^6H^2$ deve essere scaldato a 160° nel vuoto ed in presenza di potassa per ridursi a cloruro platinico $PtCl^4$, mentre l'acido clorostannico $SnCl^6H^2$ si riduce a cloruro stannico $SnCl^4$, nelle ordinarie condizioni di temperatura e pressione. A somiglianza di ciò, mentre l'acido esa-ossiplatinico $Pt(OH)^6H^2$, che deriva dai platinati, è stabile e si riduce ad idrato platinico $Pt(OH)^4$ soltanto scaldato per qualche tempo a 100°, l'acido esa-ossistannico $Sn(OH)^6H^2$, che dovrebbe derivare dagli stannati, è logico ammettere sia instabile, e che, anche soltanto esposto all'aria, si riduca ad idrato stannico $Sn(OH)^4$.

In concordanza con ciò vedremo più oltre dallo studio delle conducibilità elettriche delle soluzioni acquose diluite, risultare parimenti la minore stabilità degli stannati in confronto dei platinati, in armonia con quella differenziazione costante di stabilità che regna tra tutti questi eguali tipi di composti stannici e platinici.

IV. Un altro fatto molto notevole che parla in favore della nuova interpetrazione da darsi agli stannati secondo la formola $Sn(OH)^6X^2$ in luogo della formola $SnO^3X^2, 3H^2O$, ci vien fornito dalla costituzione di alcuni stannati insolubili che prendono origine allorchè si mescola una soluzione di stannato alcalino con quella di alcuni sali metallici. Nel doppio scambio che avviene nella formazione dei sali insolubili, se veramente allo stannato di potassio spetta la formola $[Sn(OH)^6]K^2$, devonsi evidentemente ottenere stannati insolubili del tipo $[Sn(OH)^6]X''$, mentre se allo stannato compete la formola $SnO^3K^2, 3H^2O$, devonsi ottenere stannati insolubili del tipo SnO^3X'',

Come sotto vedremo, i sali da noi analizzati appartengono tutti al tipo $[Sn(OH)^6]X''$, confermando appieno che la costituzione che compete a tali stannati è veramente quella rappresentata dalla formula ossidrilata.

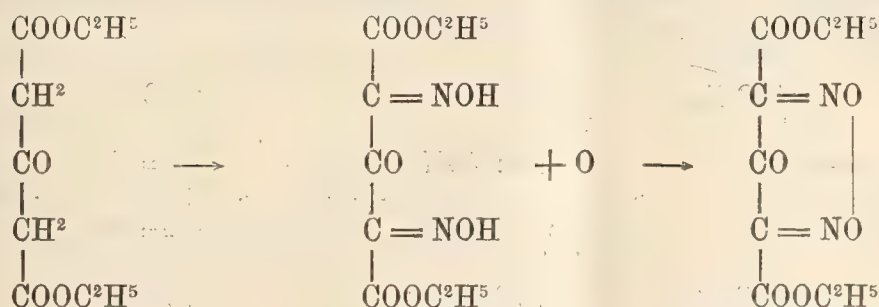
Al contrario degli stannati di sodio e di potassio, dei quali, come abbiamo visto, si sono occupati parecchi chimici, può ben dirsi che l'unico che si sia occupato di altri stannati metallici (sempre del tipo α) è Ditte [1], de' cui lavori terremo conto al momento opportuno.

Abbiamo tentato anzitutto di preparare lo stannato di argento, precipitando con soluzione di nitrato di argento una soluzione di stannato di potassio, purissimo. Si forma in tal caso un precipitato amorfo, fioccoso, di colorito dapprima giallognolo, che poi imbrunisce rapidamente ed allo stato di secchezza assume un colorito marrone-scuro. Le numerose analisi eseguite su questo sale, seccato su acido solforico fino a costanza di peso, sebbene si avvicinino moltissimo ai valori che si calcolano per la formula $Sn(OH)^6Ag^2$, non offrono le coincidenze desiderabili, in seguito ad alterazioni cui va forse soggetto il sale.

Una notevole stabilità è assunta al contrario dal sale di piombo.

Chimica. — *Azione dell'acido nitrico sull'etere aceton-di-carbonico*. Nota di C. Ulpiani e L. Bernardini, presentata dal Socio E. Paternò.

Henry e Peckmann [2] per azione dell'acido nitrico fumante carico di vapori nitrosi sopra l'etere aceton-di-carbonico ottennero un prodotto giallo, cristallino, che fondeva a 116° e che dimostrarono essere il perossido dell'etere di-nitroso-acetondicarbonico: secondo essi si formerebbe dapprima l'etere di-nitroso che non fu potuto isolare e che per azione ulteriore dell'acido nitrico darebbe acqua e il perossido

$$\begin{array}{lclclcl}
COOC^2H^5 & & COOC^2H^5 & & & & COOC^2H^5 \\
| & & | & & & & | \\
CH^2 & & C=NOH & & & & C=NO \\
| & & | & & & & | \quad\; | \\
CO & \longrightarrow & CO & & +O & \longrightarrow & CO \quad | \\
| & & | & & & & | \quad\; | \\
CH^2 & & C=NOH & & & & C=NO \\
| & & | & & & & | \\
COOC^2H^5 & & COOC^2H^5 & & & & COOC^2H^5
\end{array}$$

Ripetendo questa preparazione, noi abbiamo potuto constatare che insieme a tale perossido si forma un olio azotato, anzi modificando le condizioni, in

(1) Comptes-Rend. *96*, 701 (1883).
(2) Ber. 26, 1001.

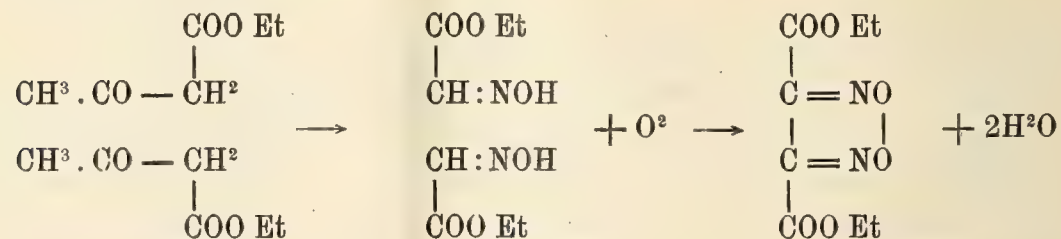
cui lavoravano Henry e Peckmann, ossia impiegando acido nitrico fumante non saturo di vapori nitrosi ed operando alla temperatura ordinaria, abbiamo potuto ottenere, quale prodotto dell'azione dell'acido nitrico sull'etere acetondicarbonico, soltanto questo olio azotato, che si poteva purificare dalle traccie del perossido che lo accompagnavano distillando in corrente di vapore.

Quest'olio azotato trattato con ammoniaca concentrata, si trasforma quasi quantitativamente in un prodotto cristallino, che può essere ottenuto purissimo con una sola cristallizzazione dall'acqua, in cui è quasi insolubile a freddo e abbastanza solubile alla temperatura di ebollizione.

Questo composto fonde a 216°; ha per formola bruta $(CH\,NO)^n$ ed è del tutto identico al prodotto fondente a 216° che Steiner [1] ottenne per azione dell'acido solforico concentrato sul fulminurato d'ammonio, e che uno di noi [2] insieme a Ferretti ottenne per azione pure dell'acido solforico concentrato sulla nitro-malon-amide.

L'olio azotato invece è stato riconosciuto identico al perossido dell'etere ossimido acetico, preparato prima da Propper e poi da Cramer per azione dell'acido nitrico fumante sull'etere aceto-acetico; i due composti non solo presentano una medesima composizione e le medesime proprietà, ma si comportano ugualmente di fronte all'ammoniaca concentrata. Infatti noi abbiamo trattato il composto di Propper con ammoniaca concentrata: esso si comporta in modo affatto uguale al prodotto ottenuto dall'etere aceton-di-carbonico trasformandosi dopo pochi minuti con forte sviluppo di calore nel prodotto $(CHNO)^n$ fondente a 216°; anzi partendo dall'etere aceto-acetico, si ha un metodo molto comodo per la preparazione di questo prodotto; facendo agire l'acido nitrico fumante sull'etere aceto-acetico si ha un rendimento in perossido di circa il 70 %, e trattando questo con ammoniaca concentrata si ha un rendimento quasi quantitativo del composto fondente a 216°.

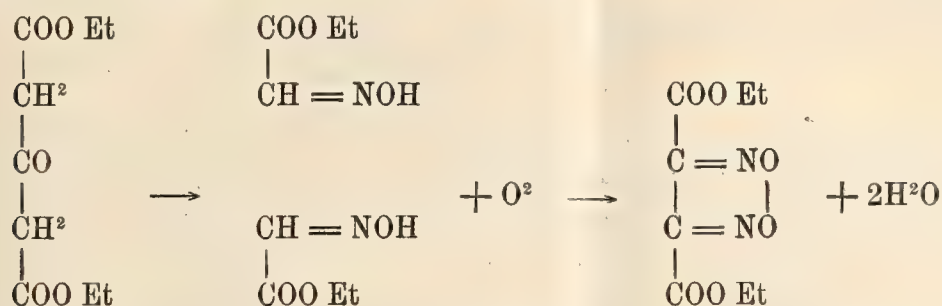
Il meccanismo dell'azione dell'acido nitrico fumante saturo di vapori nitrosi sull'etere aceto-acetico è stato illustrato da Cramer: in un primo tempo si forma acido ossimido acetico, in un secondo tempo per l'azione ossidante dell'acido nitrico si forma il perossido

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad COO\,Et \\ \qquad\qquad | \\ CH^3.CO-CH^2 \\ \\ CH^3.CO-CH^2 \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad COO\,Et \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} COO\,Et \\ | \\ CH:NOH \\ \\ CH:NOH \\ | \\ COO\,Et \end{array} + O^2 \longrightarrow \begin{array}{l} COO\,Et \\ | \\ C=NO \\ |\quad\;\; | \\ C=NO \\ | \\ COO\,Et \end{array} + 2H^2O$$

Affatto analogamente noi crediamo che si comporti l'etere aceton-dicarbonico; in un primo tempo si ha contemporaneamente alla fuoriuscita

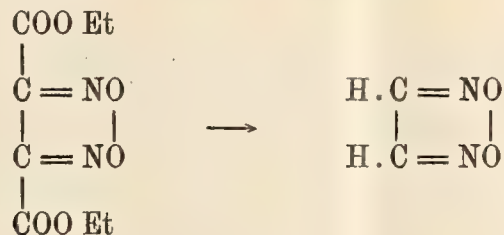
(1) Ber. 9, 781.

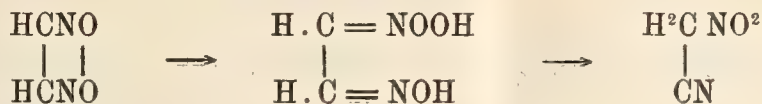
(2) Gazz. Chim. 22. 1902.

del Co (Co-abspaltung) la formazione dell'etere ossimido acetico che poi per ossidazione dà luogo al perossido di Cramer.

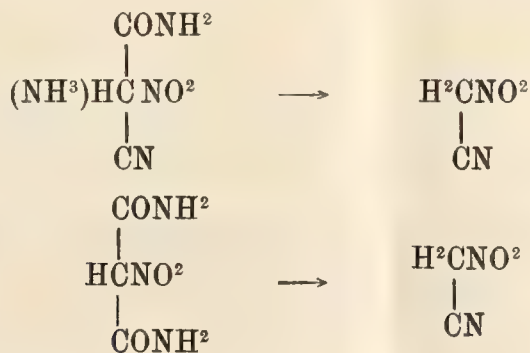
$$\begin{array}{l} COO\,Et \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COO\,Et \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} COO\,Et \\ | \\ CH = NOH \\ \\ \\ \\ CH = NOH \\ | \\ COO\,Et \end{array} + O^2 \longrightarrow \begin{array}{l} COO\,Et \\ | \\ C = NO \\ |\quad\;\; | \\ C = NO \\ | \\ COO\,Et \end{array} + 2H^2O$$

Più difficile è spiegare la formazione del composto fondente a 216°.

Si può immaginare che l'ammoniaca concentrata si limiti a decarbossilare il dinitroso-perossido.

$$\begin{array}{l} COO\,Et \\ | \\ C = NO \\ |\quad\;\; | \\ C = NO \\ | \\ COO\,Et \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} H.C = NO \\ \quad|\quad\;\; | \\ H.C = NO \end{array}$$

ma allora il composto fondente a 216°, sostanza stabilissima, avrebbe la medesima formula di struttura che Hollemann assegna all'acido fulminico e costituirebbe il primo termine della serie dei perossidi, primo termine ancora sconosciuto, ma che secondo Angeli dovrebbe essere instabilissimo, oppure si può ammettere che tale perossido si formi e che appena formato subisca quello speciale processo d'idratazione e disidratazione che Angeli ha invocato per la formazione del nitroacetonitrile

$$\begin{array}{l} HCNO \\ |\;\; | \\ HCNO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} H.C = NOOH \\ \quad | \\ H.C = NOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} H^2C\,NO^2 \\ \quad | \\ CN \end{array}$$

Quest'ultima formula di struttura spiega molto bene la formazione del composto a punto di fusione 216° dal fulminurato di ammonio e dalla nitromalonamide per azione dell'acido solforico concentrato.

$$\begin{array}{c} CONH^2 \\ | \\ (NH^3)HC\,NO^2 \\ | \\ CN \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} H^2CNO^2 \\ | \\ CN \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CONH^2 \\ | \\ HCNO^2 \\ | \\ CONH^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} H^2CNO^2 \\ | \\ CN \end{array}$$

tuttavia non spiega la sua stabilità di fronte all'ammoniaca.

Gli studî sulla costituzione di questo composto fondente a 216° saranno proseguiti.

Azione dell'acido nitrico fumante sull'etere aceton-di-carbonico.

Henry e Peckmann per la preparazione dell'etere dinitroso perossido aceton-di-carbonico impiegavano acido nitrico fumante e rosso in cui erano stati fatti passare dal 20 al 25 °/₀ di vapore nitrosi usando per 30 gr. di etere aceton-di-carbonico 35 gr. di questo acido e raffreddando il tutto con ghiaccio. Noi abbiamo modificato queste condizioni adoperando acido nitrico fumante leggermente colorato e per una parte di etere aceton-di-carbonico 4 parti di acido, raffreddando con acqua. Si pongono 10 gr. di questo etere aceton-di-carbonico in una buretta e si lasciano gocciolare in un palloncino di vetro contenente 40 gr. di acido nitrico fumante, tenuto sotto una corrente di acqua fredda, agitando continuamente. Quando tutto l'etere è stato aggiunto si lascia ancora un'ora sotto la corrente di acqua agitando di tanto in tanto, quindi si versa il tutto in acqua fredda. Precipita al fondo un olio con contemporanea formazione di una scarsissima quantità di pernitroso etere aceton-di-carbonico che sotto forma di spuma gialla sale alla superficie del liquido. L'olio, separato per filtrazione e lavato bene con acqua, vien posto in un apparecchio a distillazione in corrente di vapor d'acqua. Il pernitroso che poteva inquinare l'olio non viene trasportato dalla corrente di vapore, resta e si riottiene tale e quale nell'apparecchio. L'olio che distilla in corrente di vapore è incolore, solubile in alcool, in etere e in benzolo; separato dall'acqua per filtrazione e lavato, viene filtrato per una serie di filtri asciutti. Tenuto in essiccatore fino a costanza di peso, ha dato all'analisi i risultati seguenti:

gr. 0,1535 hanno dato cc. 16 di N a 15°.2 e a 752,15 mm. di Hg.
» 0,1161 » » » » 12.25 a 14° e a 756,75 mm. di Hg.
» 0,3003 » » gr. 0,4584 di CO^2 e gr. 0,1327 di H^2O
» 0,2438 » » » 0,3687 » » » 0,1034 »

Per cento parti si ha:

	Trovato		Calcolato per $C^8H^{10}O^6N^2$		
N	12,09	12,25	—	—	12,17
C	—	—	41,63	41,19	41,73
H	—	—	4,90	4,71	4,34

Preparazione del perossido di Cramer dall'etere aceto-acetico.

Si versano 25 gr. di etere aceto-acetico in un pallone tenuto nel ghiaccio e si aggiunge a poco a poco acido nitrico fumante e rosso. Si ha una rea-

zione violenta con piccole esplosioni che cessano alla fine della reazione. Finite queste esplosioni si aggiunge altrettanto acido di quello aggiunto e dopo si versa il contenuto del pallone in acqua ghiacciata. Precipita il pernitroso che viene lavato e filtrato.

Cramer e Propper ottengono per cento parti:

	Cramer		Propper
N	—	12,06	11,41
C	41,28	41,90	41,85
H	4,44	4,76	4,83

Azione dell'ammoniaca sul perossido dell'etere ossimido-acetico.

Se si tratta con ammoniaca concentrata il perossido dell'etere ossimido-acetico ottenuto o dall'etere aceton-di-carbonico col metodo da noi descritto, ovvero dell'etere aceto-acetico seguendo le indicazioni di Propper e Cramer, l'olio si scioglie con grande sviluppo di calore, il liquido si colora in rosso mentre si ha la formazione di un abbondante precipitato bianco cristallino. L'operazione va condotta aggiungendo l'ammoniaca poco alla volta, raffreddando fortemente sotto corrente d'acqua e agitando continuamente.

Il precipitato cristallino che si ottiene viene purificato per cristallizzazione dall'acqua bollente.

L'analisi di questa sostanza ha dato i seguenti risultati:

gr. 0,1221 hanno dato cc. di azoto 33,7 a 19° e a 760,50 mm. di Hg.
» 0,1030 » » » 28,4 a 12°,25 e a 738,25 mm. di Hg.
» 0,2990 » » gr. 0,3085 di CO^2 e gr. 0,0750 di H^2O
» 0,2583 » » » 0,2628 » » » 0,0573 »

Per cento parti si ha:

	Trovato				Calcolato per $(CNHO)^n$
N	31,75	31,71	—	—	31,54
C	—	—	28,13	27,74	27,90
H	—	—	2,78	2,47	2,32

Questo prodotto è identico ai prodotti che si ottengono per azione dell'acido solforico concentrato sul fulminurato d'ammonio e sulla nitromalonamide. L'identità dei quattro prodotti (azione dell'ammoniaca concentrata sul perossido dell'etere ossimido acetico ottenuto dall'etere aceto-acetico o dall'etere aceton-di-carbonico-azione dell'acido solforico concentrato sul fulminurato d'ammonio e sulla nitromalonamide) è stata dimostrata col punto di fusione, coi dati analitici, con la forma cristallina e coi caratteri di solubilità.

PERSONALE ACCADEMICO

Giunse all'Accademia la notizia della morte del Socio straniero A. F. Le Jolis, mancato ai vivi il 20 agosto 1904; apparteneva il defunto Socio all'Accademia sino dal 4 marzo 1866.

V. C.

// RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia sino al 16 ottobre 1904.

Matematica — *Sulla distribuzione delle radici della derivata di una funzione razionale intiera.* Nota del prof. Carlo Alberto Dell'Agnola, presentata dal Corrispondente G. Ricci.

Sia $f(x)$ funzione razionale intiera di grado n della variabile complessa x e si consideri l'equazione

$$f(x) = y, \tag{1}$$

con y designando una nuova variabile complessa. Questa equazione stabilisce una rappresentazione del piano y sul piano x, tale che, ad una circonferenza del piano y col centro nell'origine, corrisponde nel piano x una curva di Cassini. Indicheremo brevemente con (ϱ) la circonferenza di raggio ϱ del piano y e con C_ϱ la corrispondente cassiniana. Inoltre designeremo con (r, r') la corona circolare del piano y limitata dalle circonferenze (r) ed (r'), $(r < r')$.

Talora diremo brevemente la curva C_ϱ nella corona circolare (r, r'), invece di dire la curva C_ϱ corrispondente ad una generica circonferenza (ϱ) contenuta in (r, r').

Se sulla circonferenza (ϱ) (qualunque sia il numero reale ϱ), non vi sono punti critici della funzione algebrica x di y definita dalla (1), la curva C_ϱ è formata da un certo numero di curve chiuse. In questa ipotesi, mi propongo di dimostrare il seguente

Teorema. « Il numero degli zeri di $f'(x)$ contenuti in ogni curva chiusa « appartenente alla C_ρ, è uguale a quello degli zeri di $f(x)$, contenuti nella « medesima curva, diminuito di una unità ».

Sieno $\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_m$ le radici distinte dell'equazione $f(x)=0$; r_1, $r_2, \cdots, r_m$ i rispettivi ordini di molteplicità di guisa che $r_1+r_2+\cdots+r_m=n$. Le $\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_m$ saranno radici dell'equazione

$$f'(x)=0 \tag{2}$$

multiple rispettivamente degli ordini $r_1-1, r_2-1, \cdots, r_m-1$. Indicando con $\beta_1, \beta_2, \cdots, \beta_q$ le rimanenti radici della (2) e con $s_1, s_2, \cdots, s_q$ gli ordini rispettivi di molteplicità, dovrà essere

$$s_1+s_2+\cdots+s_q=m-1. \tag{3}$$

L'origine del piano y è un punto critico multiplo di ordine $n-m$ della funzione algebrica x di y definita dalla (1): i rimanenti punti critici sono dati dalle

$$f(\beta_j)=z_j \qquad (j=1, 2, \cdots, q).$$

Posto $|z_j|=\varrho_j\,(j=1, 2, \cdots, q)$, possiamo supporre le β_j ordinate in guisa che $\varrho_1 \leq \varrho_2 \leq \varrho_3 \leq \cdots \leq \varrho_q$. Per semplicità supporremo nella dimostrazione

$$\varrho_1 < \varrho_2 < \cdots < \varrho_q \text{ [1]}.$$

In questa ipotesi sulla circonferenza (ϱ_i) vi è il solo punto critico $z_i\,(i=1, 2, \cdots, q)$. Supponiamo che ϱ cresca con continuità. Finchè $\varrho<\varrho_1$, la C_ρ è costituita da m curve chiuse, che contengono rispettivamente i punti $\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_m$. Tutte le volte che la circonferenza (ϱ) oltrepassa un punto critico, il numero delle curve chiuse facenti parte della C_ρ, diminuisce. Questo numero rimane invariato finchè (ϱ) si mantiene in una delle corone circolari $(\varrho_i, \varrho_{i+1})$ $(i=1, 2, \cdots q-1)$.

Dimostriamo prima di tutto, che *il numero delle curve chiuse della C_ρ diminuisce di s_i unità, allorquando la circonferenza (ϱ) oltrepassa il punto critico $z_i\,(i=,1, 2, \cdots, q)$.*

L'equazione $f(x)=z_1$ ammette s_1+1 radici eguali a β_1 e le altre radici sono, per l'ipotesi fatta, tutte fra di loro distinte. Ciò significa che la curva C_{ρ_1} è formata ancora da m curve chiuse, delle quali h_1+1 $(h_1 \leq s_1)$, hanno il punto β_1 in comune. Nella corona circolare (ϱ_1, ϱ_2), queste h_1+1

[1] Il ragionamento è perfettamente analogo nel caso in cui alcune delle ϱ_i, od anche tutte, sono fra di loro eguali.

curve vengono sostituite da un'unica curva chiusa; cosicchè la C_ρ, nella (ϱ_1, ϱ_2), risulta formata da $m - h_1$ curve chiuse. Analogamente si vede che nella corona circolare (ϱ_2, ϱ_3) la C_ρ è costituita da $m - (h_1 + h_2)$ curve chiuse, essendo $h_2 \leq s_2$, e così via; in fine per $\varrho > \varrho_q$, la C_ρ risulta di $m - (h_1 + h_2 + \cdots + h_q)$ curve chiuse, essendo $h_3 \leq s_3, \cdots, h_q \leq s_q$. Ma noi sappiamo che per $\varrho > \varrho_q$ la C_ρ si riduce ad un'unica curva chiusa, per cui

$$m - (h_1 + h_2 + \cdots + h_q) = 1 ,$$

donde

$$h_1 + h_2 + \cdots + h_q = m - 1 .$$

Questa, confrontata con la (3), ci dice che $h_1 = s_1$, $h_2 = s_2, \cdots, h_q = s_q$. Ciò premesso, la dimostrazione del teorema enunciato non presenta alcuna difficoltà.

Se $\varrho < \varrho_1$ il teorema è evidente. Supponiamolo vero nella corona circolare $(\varrho_{i-1}, \varrho_i)$ e dimostriamo che esso sussiste altresì nella corona successiva $(\varrho_i, \varrho_{i+1})$.

Nella corona $(\varrho_{i-1}, \varrho_i)$ la C_ρ è formata, come abbiamo visto, da $m - (s_1 + s_2 + \cdots + s_{i-1})$ curve chiuse; di queste, $s_i + 1$, che chiameremo $\gamma_1, \gamma_2, \cdots, \gamma_{s_i+1}$, danno origine ad una unica curva chiusa γ, pel passaggio della circonferenza (ϱ) dalla corona $(\varrho_{i-1}, \varrho_i)$ alla successiva $(\varrho_i, \varrho_{i+1})$. Basterà evidentemente dimostrare il teorema per la curva γ. Teniamo presente che le curve γ_j sono contenute in γ. Sia μ_j il numero degli zeri di $f(x)$ contenuti in γ_j $(j = 1, 2, \cdots, s_i + 1)$. Evidentemente la curva γ contiene tanti zeri della $f(x)$ quanti sono quelli contenuti complessivamente nelle curve γ_j, vale a dire $\mu_1 + \mu_2 + \cdots + \mu_{s_i+1}$.

Nella curva γ vi sono s_i zeri di $f'(x)$ coincidenti con β_i. Gli altri zeri di $f'(x)$ contenuti in γ sono quelli interni alle curve γ_j, il cui numero complessivo è, per dato, $\mu_1 + \mu_2 + \cdots + \mu_{s_i+1} - (s_i + 1)$. In totale abbiamo dunque $\mu_1 + \mu_2 + \cdots + \mu_{s_i+1} - 1$ zeri di $f'(x)$ interni a γ, ciò che dimostra il nostro asserto.

Dalla proposizione dimostrata scende facilmente il noto teorema di Rolle. Essa si può estendere alle funzioni trascendenti intiere, come mostrerò in un prossimo lavoro.

Chimica. — *Sugli stannati* [1]. Nota di I. Bellucci e N. Parravano, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

Sale di piombo $[Sn(OH)^6]Pb$

È un precipitato bianco, amorfo, che si ottiene aggiungendo, a temperatura ordinaria, ad una soluzione di stannato di potassio una soluzione di

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

nitrato di piombo. Lavato con acqua a temperatura ordinaria e seccato su acido solforico fino a costanza di peso, si mostra come una polvere bianca, amorfa, solubile in acido nitrico diluito (tipo α-stannico) e del tutto insolubile in acqua. Il sale mantenuto in istufa a 100° non perde che il 0,95 % di acqua (calcolato per $3\,H^2O = 12,65$ %), e perde tutta l'acqua soltanto per arroventamento.

Riportiamo qui i dati analitici ottenuti:

I.	Sost. gram. 0,3102	⟶	gram. 0,1780	Pb S	⟶	gram. 0,1079	$Sn\,O^2$
II.	" " 0,4541	⟶	" 0,2530	"	⟶	" 0,1568	"
III.	" " 0,6581	⟶	" 0,0771	H^2O			
IV.	" " 0,7026	⟶	" 0,0836	"			

Riferendosi a 100 parti di sostanza si ha:

	Trovato				
	I	II	III	IV	Calcolato per $Sn(OH)^6Pb$
Sn	27.37	27.17	—	—	27.72
Pb	48.23	48.25	—	—	48.40
H^2O	—	—	11.72	11.90	12.65

Il sale di piombo $[Sn(OH)^6]Pb$ allorchè è stato calcinato ed ha perso le tre molecole di acqua assume un colorito giallognolo. Non è improbabile che esso si trovi così ridotto ad un miscuglio di biossido di stagno e protossido di piombo. Il sale di piombo disidratato, tenuto a contatto lungamente con acqua, sia a temperatura ordinaria, che all'ebollizione, rimane del tutto inalterato come polvere pesante, giallognola, al fondo del recipiente.

Sale di bario $[Sn(OH)^6]\,Ba, 4H^2O$

Uno stannato di bario era già stato ottenuto da Ditte (loc. cit.), mescolando una soluzione di stannato di potassio con una satura di barite, ovvero con una soluzione satura a freddo di cloruro di bario. Ditte assegnò allo stannato di bario così ottenuto la formola $Sn\,O^2, 2\,Ba\,O, 10\,H^2O$, formola che noi non abbiamo potuto in alcun modo confermare. Noi abbiamo infatti preparato questo sale di bario nelle identiche condizioni seguite da Ditte. Nel momento in cui esso precipita ha un aspetto gelatinoso, il quale, come ha notato anche Ditte, dopo parecchie ore si trasforma in un aspetto polveroso finamente cristallino. Venne ben lavato con acqua a temperatura ordinaria, seccato prima all'aria e poi su cloruro di calcio, fino a costanza di peso. È completamente solubile in acido nitrico diluito, pochissimo solubile in acqua, ed esente di carbonati.

Le analisi portano ad ammettere per questo sale, in luogo della formola data da Ditte, la formola $[Sn(OH)^6]Ba, 4\,H^2O$. A 100° (ovvero nel vuoto

su acido solforico), questo sale, come si vedrà dalle analisi, perde *soltanto* quattro molecole di acqua, riducendosi ad $[Sn(OH)^6]Ba$ e mostrando così nettamente la differenza che esiste fra le tre molecole di acqua interna di costituzione (resistenti a 100°) e le quattro molecole che si allontanano a 100° e che vanno considerate con acqua di cristallizzazione.

Il sale seccato a 100° mantiene perfettamente il suo colorito bianco, mentre il residuo della calcinazione presenta un colorito lievemente giallognolo; è esente da carbonati. Abbiam seguito di venti in venti gradi, fino a 200°, la perdita dell' acqua che subisce questo sale di bario con l' elevarsi successivo della temperatura, e riportiamo quì sotto i dati ottenuti che dimostrano, come vedesi, che alla temperatura di 200° persiste ancora nel sale una quantità di acqua superiore a quella corrispondente ad una molecola:

Temperatura	Perdita acqua °/₀ di sostanza	Molec. H^2O per 1 molec. di sale
100°	17.17	4 (calc. 16.76)
120°	19.27	
140°	20.85	5 (calc. 20.95)
160°	21.62	
180°	22.55	6 (calc. 25.14)
200°	23.80	

Ed ecco i risultati ottenuti nell' analisi:

I	Sost.	gram.	0,4596 ⟶	gram.	0,1566	SnO^2	⟶ 0,1490	SO^4Ba
II	"	"	0,3642 ⟶	"	0,1245	"	⟶ 0,1968	"
III	"	"	0,3492 ⟶	"	0,1208	"	⟶ 0,1895	"
IV	"	"	0,4000 ⟶	"	0,0692	H^2O	(a 100°)	
V	"	"	0,9407 ⟶	"	0,1603	"	(")	
VI	"	"	0,3443 ⟶	"	0,1008	"	(per calcinaz.)	
VII	"	"	0,6674 ⟶	"	0,2017	"	(")	

Riferendosi a 100 parti di sostanza si ha:

	Trovato							Calcolato per	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	$[Sn(OH)^6]Ba, 4H^2O$	$SnO^2 2BaO, 10H^2O$
Sn	26.82	26.91	27.22	—	—	—	—	27.56	18.59
Ba	31.85	31.76	31.90	—	—	—	—	31.95	43.11
H^2O (a 100°)	—	—	—	17,3	17.04	—	—	16.76	—
H^2O (per calcin.)	—	—	—	—	—	29.27	30.17	29.32	28.27

Spetta quindi allo stannato di bario la formola $[Sn(OH)^6]Ba, 4H^2O$, in corrispondenza del tipo $[Sn(OH)^6]K^2$ da cui deriva. A lato delle percentuali calcolate per tale formola, abbiamo posto a raffronto le percentuali che si calcolano secondo la formola $SnO^2, 2BaO, 10H^2O$ che Ditte (loc. cit.) ha

creduto di attribuire a questo sale, pur preparato nelle identiche condizioni seguite da noi. Si vedrà così la grande discordanza esistente fra le percentuali risultanti delle nostre analisi e quelle calcolate secondo la formola di Ditte.

Sale di calcio $[Sn(OH)^6]Ca$

Ditte ha pure preparato uno stannato di calcio attribuendogli la formola $SnO^2, CaO, 5H^2O$. Noi l'abbiamo preparato seguendo le prescrizioni di Ditte, versando cioè una soluzione di stannato di potassio in un eccesso di soluzione di cloruro di calcio. Si ottiene così, nell'atto in che si mescolano le soluzioni, un precipitato gelatinoso il quale a 100°, su bagno-maria, acquista un aspetto polveroso, bianco, finemente cristallino. È solubile in acido nitrico diluito, insolubile in acqua. Seccato anche nel vuoto su acido solforico si mantiene della formola $[Sn(OH)^6]Ca$, ed a 100° non subisce che una perdita insignificante di acqua, corrispondente al 0,36 %. Anche per questo sale abbiamo voluto seguirne la perdita di acqua, con elevazioni successive di temperatura, fino a 200°.

Ecco i risultati:

Temperatura	Perdita acqua % di sostanza	Molec. H^2O per 1 di $[Sn(OH)^6]Ca$
100°	0,36	—
120°	2,50	—
140°	2,84	—
160°	3,00	—
200°	4,63	1 (calc. 6,91 %).

A 200° il sale $[Sn(OH)^6]Ca$ non giunge, come vedesi, a perdere neppure una delle tre molecole di acqua di costituzione; occorre infatti una calcinazione prolungata per allontanare dal sale tutta l'acqua.

Riferiamo i risultati analitici ottenuti:

I.	Sost. gram. 0,3843	⟶	gram. 0,2192 SnO^2	⟶	gram. 0,0842 CaO
II.	" " 0,3453	⟶	" 0,1963 "	⟶	" 0,0774 "
III.	" " 0,7210	⟶	" 0,1524 H^2O		
IV.	" " 0,5451	⟶	" 0,1158 "		

Riferendosi a 100 parti di sostanza, si ha:

	Trovato				Calcolato per	
	I	II	III	IV	$[Sn(OH)^6]Ca$	$SnO^2, CaO, 5H^2O$
Sn	44.87	44.73	—	—	45.48	39.95
Ca	15.65	16.02	—	—	15.35	13.49
H^2O	—	—	21.14	21.25	20.75	30.36

Anche per il sale di calcio le nostre analisi portano perciò a risultati sconcordanti con quelli ottenuti da Ditte.

Sale di stronzio $[Sn(OH)^6]Sr$.

Anche lo stannato di stronzio era stato già preparato da Ditte, e questi gli aveva assegnata la formola $2SnO^2, 3SrO, 10H^2O$. Fu preparato come fece Ditte aggiungendo una soluzione satura di idrato di stronzio o di cloruro di stronzio ad una di stannato di potassio, o anche viceversa. Di aspetto gelatinoso tostochè si precipita, diviene su bagno-maria di aspetto finemente polveroso, bianco. Nel vuoto su acido solforico non perde nulla del proprio peso. A 100° non perde che il 0,33 °/₀ di acqua; a 140° il 0,97 °/₀ (calcolato per una molecola di acqua = 5,85 °/₀). Occorre anche qui una calcinazione per allontanare completamente le tre molecole di acqua.

Ecco i risultati analitici ottenuti:

I.	Sost. gram.	0,3463	⟶	gram. 0,1660 SnO^2	⟶	gram. 0,2045 SO^4Sr
II.	" "	0,3988	⟶	" 0,2346 SO^4Sr		
III.	" "	0,6138	⟶	" 0,1088 H^2O		
IV.	" "	0,5330	⟶	" 0,0956 "		

Riferendosi a 100 parti di sostanza si ha:

	Trovato				Calcolato per	
	I	II	III	IV	$[Sn(OH)^6]Sr$	$2SnO^23SrO,10H^2O$
Sn	37.71	—	—	—	38.45	29.92
Sr	28.15	28.04	—	—	28.43	33.18
H^2O	—	—	17.72	17.90	17.54	22.75

Pure in questo caso il sale di stronzio appartiene allo stesso tipo di stannati $[Sn(OH)^6]X''$ e le nostre analisi discordano in modo assoluto dalla formola che Ditte ha attribuito a tale stannato.

L'esistenza degli stannati insolubili ora descritti, appartenenti tutti al tipo $[Sn(OH)^6]X''$, ed in cui l'anione $[Sn(OH)^6]''$ è passato sempre per doppio scambio dall'una all'altra molecola, precisamente come per i platinati l'anione $[Pt(OH)^6]''$, conferma in modo non dubbio la nuova interpretazione da darsi alla costituzione degli stannati e mostra anche che gli ossistannati $[Sn(OH)^6]X''$ sono molto più stabili nel loro complesso di quello che i clorostannati $[SnCl^6]X''$ coi quali, come si è visto in una nostra Nota precedente, non è possibile effettuare doppi scambi onde ottenere clorostannati insolubili.

Questa maggiore stabilità delle soluzioni degli stannati in confronto a quella dei clorostannati, che in soluzione acquosa abbiam visto essere completamente dissociati, ci viene del resto dimostrata anche dalla conducibilità elettrica delle soluzioni acquose di stannato di potassio $[Sn(OH)^6]K^2$. Abbiamo infatti determinato la conducibilità equivalente di soluzioni di $\frac{1}{2}[Sn(OH)^6]K^2$ a partire dalla diluizione $v = 32$ litri a giungere a $v = 1024$ litri. I valori qui sotto riportati sotto μ_1 e μ_2 riferisconsi a due pesate differenti dello stesso sale. Temperatura del termostato $= 25°$ C; valori della conducibilità espressi in unità Siemens.

	$^1/_2\,[Sn(OH)^6]K^2$			$^1/_2\,[Pt(OH)^6]K^2$
V	μ_1	μ_2	μ (Media)	μ
32	103.5	103.6	103.6	99.6
64	112.1	112.3	112.2	103.8
128	119.7	120.4	120.1	108.6
256	130.1	130.6	130.3	112.2
512	143.2	143.4	143.3	116.5
1024	164.9	165.7	165.3	120.8
		$\Delta = 61.7$		$\Delta = 21.2$

Per la soluzione di stannato cui si riferiscono i valori indicati sotto μ_1 vennero ripetute le determinazioni di conducibilità dopo i seguenti intervalli di tempo:

V	dopo 24 ore	dopo 72 ore	dopo 120 ore	dopo 168 ore
32	114.8	121.2	127.0	127.2
64	123.1	138.8	145.1	144.9

I valori trovati di conducibilità equivalente, e quello di $\Delta = 61.7$, stanno ad indicare che lo stannato di potassio, e grandi diluizioni acquose è in parte idrolizzato, il che vien reso anche evidente dall'aumento graduale dei valori stessi della conducibilità per la soluzione N/32, dopo determinati periodi di tempo.

A lato dei valori ottenuti per lo stannato abbiamo riportato quelli che uno di noi ha trovato per le soluzioni di platinato potassico $\frac{1}{2}[Pt(OH)^6]K^2$, dai quali ultimi emerge che questo sale complesso segue invece la nota legge di Ostwald e Walden e trovasi anche a grandi diluizioni acquose normalmente dissociato, concordemente a tutta la maggiore stabilità che domina in questi composti platinici in confronto dei relativi stannici.

Prima di terminare riteniamo sia opportuno riassumere per sommi capitoli i fatti sperimentali sovra esposti, in base ai quali crediamo debba attribuirsi agli stannati la formola $[Sn(OH)^6]X''$:

1°. L'azione del calore sugli stannati solidi:

a) Gli stannati esaminati, tutti del tipo $[Sn(OH)^6]X'_2$ non perdono nulla o quantità insignificanti delle loro tre molecole di acqua alla temperatura di 100°. È necessario in ogni caso una forte elevazione di temperatura per allontanare dagli stannati le tre molecole di acqua; in alcuni casi (ad es.: sale di calcio) alla temperatura di 200° non si allontana ancora una quantità di acqua corrispondente ad una molecola.

b) Il sale potassico $[Sn(OH)^6]K^2$ appena comincia a perdere acqua a 140°, comincia pure a decomporsi in acido stannico e potassa; non possono cioè allontanarsi da esso quantità anche minime di acqua, senza che la sua molecola si demolisca, in perfetto accordo con quello che avviene per il platinato potassico $[Pt(OH)^6]K^2$.

c) I sali di sodio (solubile), di piombo, calcio, stronzio e bario (insolubili) dopo aver perso con una forte elevazione di temperatura le tre molecole di acqua, ed essersi ridotti al tipo $SnO^3X'_2$, messi poi in contatto con acqua, non accennano affatto a riassumere le tre molecole di acqua e tornare al tipo originario.

2°. Come il platinato potassico $[Pt(OH)^6]K^2$ può ottenersi anche dal cloruro platinico $PtCl^4$, per azione di idrato di potassio in accesso, così lo stannato di potassio $[Sn(OH)^6]K^2$ può derivarsi anche dal cloruro stannico $SnCl^4$.

3°. L'idrato stannico proveniente dallo stannato di potassio $[Sn(OK)^6]K^2$ presenta un grado di idratazione tale $(Sn(OH)^4)$ che non potrebbe immaginarsi derivato dal tipo $SnO^3K^2, 3H^2O$.

4°. La facoltà che ha il sale $[Sn(OH)^6]K^2$ di dare doppî scambi con le soluzioni metalliche dando origine a stannati insolubili, nei quali si conserva sempre il tipo $[Sn(OH)^6]X'_2$.

5°. L'isomorfismo infine della forme cristalline dello stannato $[Sn(OH)^6]K^2$ col platinato $[Pt(OH)^6]K^2$, in analogia con l'isomorfismo fra il clorostannato $[SnCl^6]K^2$ ed il cloroplatinato $[PtCl^6]K^2$.

Considerazioni generali.

Dallo insieme dei fatti sperimentali sovra esposti risulta adunque che agli stannati da noi presi in considerazione, a simiglianza dei platinati $[Pt(OH)^6]X'_2$, spetta la formola $[Sn(OH)^6]X'_2$. Questo nuovo tipo di sali ossidrilati va riferito ai clorosali $[PtCl^6]X'_2$ ed $[SnCl^6]X'_2$, dai quali infatti i primi possono derivarsi, agendo in modo conveniente con forte eccesso di idrato alcalino. Ma possono anche, come si è visto, esser quelli derivati dai relativi cloruri $PtCl^4$ ed $SnCl^4$, a mezzo parimenti di un eccesso di idrato alcalino. Si ha così in prima fase la precipitazione dei rispettivi

idrati $Pt(OH)^4$ ed $Sn(OH)^4$, che passano subito a combinarsi con due molecole di idrato alcalino, per dare gli ossiplatinati $[Pt(OH)^6]X'_2$ ed ossistannati $[Sn(OH)^6]X'_2$, a perfetta somiglianza come i due cloruri $PtCl^4$ ed $SnCl^4$ si combinano a due molecole di cloruro alcalino per dare i clorosali $[PtCl^6]X'_2$ ed $[SnCl^6]X'_2$. Vale a dire gli idrati platinico e stannico ci si presentano in tal caso con la proprietà di addizionarsi a due molecole di idrato alcalino per dare ossi-sali di tipo complesso, discostandosi dal comportamento finora noto degli altri idrati metallici, dai quali si ammettono derivati soltanto tipi salini di sostituzione (ad es.: ZnO^2Na^2, AlO^3Na^3, ecc.).

Non è da escludersi che anche dagli idrati stannico e platinico possano considerarsi derivati altri tipi salini. Così per azione del calore sugli stannati $[Sn(OH)^6]X_2'$, in tutti i casi in cui le molecole di questi non si scindano, si giunge, come si è visto, a sali del tipo SnO^3X_2' che possono ben riferirsi al meta-acido SnO^3H^2. Ne è da escludersi parimenti, per quanto poco o nulla si conosca ancora in proposito, che alcuni sali del tipo SnO^3X_2' possano essere ottenuti per via secca: così, per es.: fortemente arroventando miscugli di SnO^2 e CaO si giungerebbe secondo Ditte (loc. cit.) al sale SnO^3Ca.

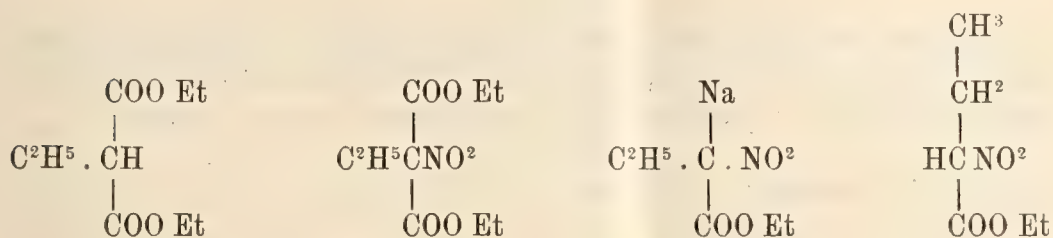
Ma sali che possano riferirsi a tipi di sostituzione (orto o meta) degli idrati platinico $Pt(OH)^4$ e stannico $Sn(OH)^4$ non possono, a quanto si conosce finora, esser direttamente ottenuti per via umida perchè questi qualora si trovino ad agire con soluzioni di idrati alcalini, non fanno che addizionarvisi dando luogo alla formazione dei sali complessi $[Pt(OH)^6]X^2$ ed $[Sn(OH)^6]X^2$.

Chimica. — *Per la sintesi dei nitro-eteri.* Nota di C. ULPIANI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In un lavoro precedente [1] io ho descritto il metodo seguito per la preparazione dell'etere α-nitro-propionico facendo reagire il joduro di metile sul sale ammonico dell'etere nitromalonico, e poi decarbossilando il prodotto ottenuto (l'etere nitro-metil-malonico) con alcoolato sodico. Volendo però estendere questo metodo di sintesi, ho trovato che i rendimenti diventano sempre più scarsi mano mano che cresce il peso molecolare dei joduri alchilici che si fanno reagire; e già nel caso del joduro di etile il rendimento è così poco soddisfacente che ho creduto più conveniente, per preparare l'etere α-nitro-butirrico, partire dall'etere etil-malonico, tentarne la nitrazione diretta e poi la decarbossilazione con alcoolato sodico.

[1] Rend. d. R. Accad. dei Lincei, vol. XII, 1° sem, serie V, fasc. 4°.

Effettivamente, mentre l'etere butirrico, come i suoi omologhi, non può essere nitrato per azione diretta dell'acido nitrico, mi è riuscita invece la nitrazione diretta dell'etere etil-malonico e quindi la preparazione dell'etere nitro-butirrico secondo il seguente schema:

$$
\begin{array}{cccc}
 & & & CH^3 \\
 & & & | \\
COO\,Et & COO\,Et & Na & CH^2 \\
| & | & | & | \\
C^2H^5 . CH & C^2H^5CNO^2 & C^2H^5 . C . NO^2 & HC\,NO^2 \\
| & | & | & | \\
COO\,Et & COO\,Et & COO\,Et & COO\,Et
\end{array}
$$

Con ogni probabilità ciò costituisce un metodo generale per la preparazione dei nitro eteri corrispondenti agli acidi $C^nH^{2n}O^2$. Le condizioni necessarie per ottenere la nitrazione completa degli eteri alchil-malonici debbono però essere sperimentalmente determinate: infatti la loro nitrazione deve essere completa perchè gli eteri nitro-alchil-malonici non possono essere separati dagli eteri alchil-malonici sfuggiti alla nitrazione nè per distillazione, nè per salificazione non possedendo essi alcun idrogeno salificabile.

Riferisco le esperienze fatte per determinare le condizioni necessarie per la completa nitrazione dell'etere etilico dell'acido etil-malonico. Premetto che il per cento d'azoto in questo etere è del 6 %.

Gr. 5 di etere etilico dell'acido etil-malonico sono versati poco alla volta in un palloncino contenente 15 grammi di acido nitrico fumante del p. sp. 1.5 raffreddando in acqua corrente. Dopo $\frac{1}{2}$ ora la mescolanza è stata versata in molt'acqua, con che si deposita al fondo del vaso un olio leggermente colorato in giallo.

L'olio, raccolto su filtro e accuratamente lavato, dopo completo essiccamento in essiccatore è stato analizzato:

gr. 0.2176 di sostanza dettero cmc. 2.3 di N a 26° e mm. 758.4.

Trovato N % 1.17.

Come si vede nelle medesime condizioni in cui l'etere malonico è completamente trasformato in etere nitro-malonico, si ha appena un inizio di nitrazione nel caso dell'etere etil-malonico.

In una seconda esperienza l'etere etilico dell'acido etil-malonico è stato mantenuto in contatto coll'acido nitrico fumante (1 di etere per 3 di acido nitrico) per 6 ore alla temperatura ordinaria. L'olio ottenuto nelle medesime condizioni ha dato i seguenti numeri all'analisi:

gr. 0.2722 di sostanza dettero cmc 5.7 d'azoto alla temperatura di 28° e alla pressione di mm. 759.6.

Trovato N °/₀ 2.29.

In una terza esperienza il palloncino contenente la miscela dell'etere etil-malonico con l'acido nitrico fumante fu mantenuto per 24 ore alla temperatura ordinaria. All'analisi dell'olio si ebbero i seguenti numeri:

gr. 0.3106 di sostanza dettero cmc. 13.6 d'azoto alla temp. di 28° e alla pressione di mm. 759.9.

Trovato N °/₀ 4.80.

Le condizioni necessarie per la nitrazione completa furono soltanto raggiunte lasciando stare l'etere etil-malonico a contatto dell'acido nitrico fumante per 48 ore alla temperatura ordinaria. L'olio ottenuto in queste condizioni, analizzato, risultò completamente nitrato:

gr. 0.3028 di sostanza dettero cmc. 18 d'azoto alla temperatura di 28° e alla pressione di mm. 758.2.

Trovato N °/₀ 6.50.

L'etere etilico dell'acido etil-malonico non si può distillare, perchè si altera sotto l'azione del calore; però facendo agire su di esso l'alcoolato sodico, si ottiene per decarbossilazione l'etere etilico dell'acido α-nitro-butirrico che si ottiene puro o per distillazione o per cristallizzazione del sale ammonico.

Ad una soluzione alcoolica di etere nitro-etil-malonico si aggiunge un equivalente di sodio sciolto nell'alcool. Dopo dodici ore si filtra per separare il carbonato sodico formatosi e si lascia la soluzione alcoolica ad evaporare lentamente alla temperatura ordinaria.

Dopo l'evaporazione completa dell'alcool, si riprende con acqua e si estrae questa soluzione acquosa ripetutamente con etere per allontanare un olio azotato che si forma nella reazione, olio azotato che non si combina cogli alcali mentre l'etere α-nitro-butirrico resta nella soluzione acquosa sotto forma di sale sodico. Acidificando cautamente la soluzione con acido cloridrico diluito, precipita l'etere α-nitro-butirrico sotto forma di olio che si estrae con etere. L'etere α-nitro-butirrico bolle a circa 123° a 20 mm. di pressione. Il suo sale sodico è solubilissimo in acqua, alcool, etere acetico ed acetone. Il suo sale ammonico cristallizza in lamine madreperlacee, che però tenute in essiccatore perdono rapidamente ammoniaca liquefacendosi.

Le analisi dell'etere α-nitro butirrico hanno dato i seguenti numeri:

gr. 0.1640 di sostanza dettero cmc. 12.3 d'azoto alla temperatura di 18° e alla pressione di mm. 756.3.

N °/₀ 8.67

gr. 0.2942 di sostanza dettero gr. 0.5179 di CO^2 e gr. 0.1747 di acqua.

C °/₀ = 44.90
H °/₀ = 6.56

gr. 0.2024 di sostanza dettero gr. 0.3318 di CO^2 e gr. 0.1225 di acqua.

C °/₀ = 44.66
H °/₀ = 6.71

	Trovato			Calcolato p. $CH^3 \cdot CH^2 \cdot HCNO^2 \cdot COOEt$
	I	II	III	
N	8.67			8.69
C		44.90	44.66	44.72
H		6.56	6.71	6.83

Seguendo questo medesimo metodo della nitrazione diretta, il dott. Mastrocinque ha ottenuto in questo laboratorio (e fra breve comunicherà i suoi risultati) l'etere propil-nitro-malonico, da cui per decarbossilazione con alcoolato sodico si ha l'etere α-nitro-valerianico, olio che distilla verso i 130° a 20 mm. di pressione.

Chimica. — *Studî sulla racemia.* Nota di G. Bruni e F. Finzi, presentata dal Socio G. Ciamician.

Alcuni anni or sono uno di noi propose un metodo, consistente nell'esame delle curve eutectiche o croidratiche, atto a riconoscere se due isomeri antipodi ottici mescolandosi formino un vero composto racemico, od un semplice conglomerato inattivo od infine una serie di cristalli misti pseudoracemici (2).

Tale metodo si fonda sulla considerazione, dedotta in base alla teoria delle fasi, che sciogliendo i due isomeri ottici in un terzo corpo che funzioni

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Univ. di Bologna.
(2) Questi Rendiconti, *8*, I, 332 (1899).

da solvente, le curve crioidratiche constano di tre rami, di due o di uno solo secondochè si ha un composto, un conglomerato od i cristalli misti.

Il metodo fu poi applicato da varî autori che lo impiegarono con buon esito a risolvere alcune interessanti questioni. Così Adriani (¹) sciogliendo le due canforossime destro- e levogira in varî solventi fondenti a diversa temperatura, trovò che esse formano al di sotto di 103° un composto racemico ed al di sopra di questa temperatura dei cristalli misti; il metodo si presta così anche ad una determinazione approssimata dei punti di transizione.

Più tardi Smits (²) riuscì collo stesso metodo a provare che l'acido usnico inattivo è veramente racemico.

Questi due autori però applicarono il metodo limitandosi ad osservare il rapporto in cui i due isomeri destro- e levogiro si trovano fra loro nella miscela, senza curarsi affatto del rapporto in cui essi stanno col solvente. Inoltre essi, disponendo di scarsa quantità di materiale, operarono le loro osservazioni col metodo della fusione, scaldando cioè in tubetti la miscela solida e determinando il punto in cui scompaiono le ultime particelle cristalline. Anche operando in tal modo si possono avere risultati attendibili, ma il metodo presenta nella pratica alcuni pericoli di ingannarsi, come fu giustamente osservato dallo stesso Smits.

Il modo di operare di Smits e Adriani sta in relazione col metodo di rappresentazione grafica adottata da Bruni nella Memoria originale (l. cit., figg. 1 e 2); in esso si portano appunto sulle ordinate le temperature e sulle ascisse le composizioni, riferendosi alla quantità di *destro* o di *levo* presenti in 100 parti di *destro levo*, senza preoccuparsi cioè del rapporto con cui tali quantità stanno col solvente.

Noi vogliamo considerare qui le cose in modo più completo, e nello stesso tempo, invece di usare il metodo della fusione, adoperare quello del congelamento col termometro immerso nella massa fusa, metodo che fornisce anzitutto letture senza paragone più esatte e sicure dell'altro ed evita anche totalmente la possibilità degli errori accennati da Smits.

Il determinare le temperature di congelamento dei crioidrati (coll'apparecchio di Beckmann) richiede certamente in generale quantità di sostanza maggiore che il metodo per fusione; ma quando si riesca a trovare un solvente opportuno il quale sciolga solamente piccole quantità degli isomeri, pochi decimi di grammo possono bastare.

Useremo qui il metodo grafico adoperato da Schreinemakers nei suoi studî sui crioidrati dei sistemi di due sali (³). Dato cioè un sistema di

(¹) Zeitschr. f. physik. Ch., *36*, 168 (1901).

(²) Lieb. Ann., *325*, 344 (1902).

(³) Zeitschr. f. physik. Ch., *12*, 73 (1893); vedi anche Bruni, Gazz. chim. ital., *27*. I, 549 (1897).

due assi ortogonali sul piano del disegno, porteremo sull'uno di essi le quantità di uno dei due isomeri contenute in 100 parti di solvente e sull'altro le quantità dell'altro pure su 100 parti di solvente; la bisettrice dell'angolo retto fra i due assi rappresenta quindi le soluzioni del corpo inattivo. Immagineremo poi portate su di un terzo asse perpendicolare al piano del disegno, le temperature.

La forma delle curve nei tre singoli casi del composto racemico, del conglomerato e dei cristalli misti, corrisponde naturalmente in tutto alle regole ed alle rappresentazioni date da Schreinemakers (l. cit., pagg. 74 e 87, figg. 1 e 3) pei primi due, e da uno di noi (l. cit., pag. 561; fig. 7) pel terzo, e ad esse noi rimandiamo senz'altro per la teoria generale. In conseguenza però delle proprietà identiche dei due antipodi ottici, le figure diventano ora completamente simmetriche rispetto alla bisettrice.

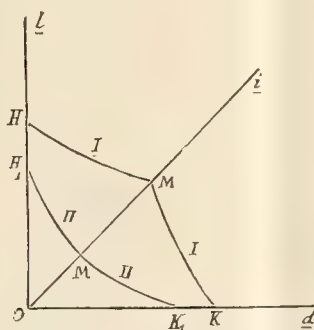



Fig. 1.

Nella fig. 1 le curve I e II corrispondono rispettivamente ai casi del conglomerato e dei cristalli misti e non hanno bisogno di ulteriore schiarimento.

Le figure 2 e 3 corrispondono alla formazione di un vero composto racemico, e precisamente la fig. 2 alla formazione di un composto più solubile dei due componenti, la fig. 3 al caso inverso. Nella fig. 2 il punto M crioidrato del composto si trova ad una temperatura più bassa di H e di K crioidrati dei due isomeri levo- e destrogiro; nella fig. 3 è l'inverso; in entrambe le figure I e L punti crioidratici di $l + i$ e di $d + i$ [1] rappresentano le temperature più basse di tutto il campo. Le curve IR e LS rappresentano le soluzioni sature rispettivamente di $l + i$ e di $d + i$. Le regioni lHIR, dKLS e RIMLS sono le superficie di saturazione rispetto a l, d e i. La regione OHIMLK è la superficie di congelamento (Eisflache).

Per rendere più evidenti i rapporti di temperatura abbiamo indicate con

[1] Indicheremo per brevità con d, l e i i due isomeri destro- e levogiro ed il corpo inattivo.

curve punteggiate le isoterme le quali riuniscono i punti rappresentativi di soluzioni sature o congelanti alla stessa temperatura.

Sulla forma vera delle isoterme delle superficie di congelamento e per conseguenza della superficie stessa, e sul significato che tale forma ha per lo stato molecolare del composto racemico disciolto diremo in una successiva comunicazione sullo stesso argomento.

Data la completa identità delle proprietà fisiche dei due enantiomorfi, non è necessario avere nelle mani entrambi gli isomeri, ma basta operare su uno di essi e sul composto inattivo Si costruisce così sperimentalmente una metà della figura e per conseguenza si conosce anche l'altra metà che è perfettamente simmetrica alla prima rispetto alla bisettrice Oi.

Il procedimento generale seguìto e da impiegarsi in tutti i casi analoghi è il seguente. Si determinano anzitutto i punti crioidratici di uno dei

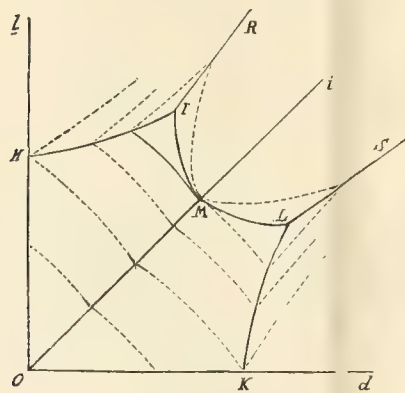
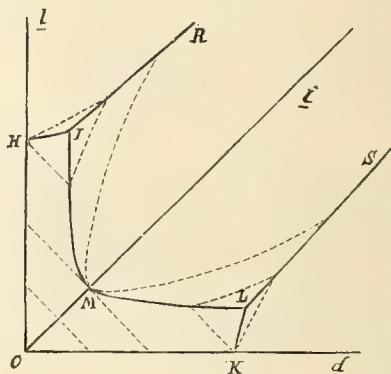



Fig. 2. Fig. 3.

composti attivi e dell' inattivo puri. Per far ciò si sciolgono quantità crescenti di ognuno di essi nel solvente e si determinano le temperature di congelamento delle soluzioni di concentrazione nota così formate. Aggiungendo poi un eccesso del corpo sciolto ed avendo cura che ne resti sempre dell' indisciolto al fondo, si determina ripetutamente la temperatura di congelamento che è ora quella del crioidrato. La concentrazione crioidratica può facilmente e con grande approssimazione essere ottenuta per estrapolazione grafica, talvolta anche per interpolazione essendo spesso possibile di determinare i punti di congelamento di soluzioni soprasature. Si conoscono così i punti K (e per simmetria anche H) e M.

Partendo ora dalla soluzione M che deve sempre avere al fondo un eccesso del corpo inattivo, si vanno aggiungendo quantità crescenti di d (o di l). Se si tratta di isomeri che forniscono un semplice conglomerato (fig. 1, I), il punto di congelamento della soluzione M resterà inalterato, la soluzione soprastante (che deve esser prelevata mentre è ancora presente ghiaccio) resta

inattiva anche in presenza di un eccesso di uno dei componenti. Se invece si tratta di un vero composto racemico (figg. 2 e 3), la temperatura di congelamento verrà abbassata; aggiungendo un eccesso di *d* (o di *l*) si arriverà al punto L (od I) e solo allora la temperatura resterà costante anche per ulteriori aggiunte. La soluzione sovrastante è attiva, ma il suo potere rotatorio non deve cambiare per aggiunta successiva di *d* (o di *l*). Naturalmente lo stesso punto L (od I) può essere raggiunto anche partendo da K (o da H).

Per la diagnosi di un composto racemico basta la semplice constatazione di un simile punto, anche senza la determinazione quantitativa della composizione della soluzione corrispondente. Volendo invece individuare completamente il sistema e cioè conoscere le concentrazioni corrispondenti al punto L (ed I), si può procedere nel modo seguente che fu quello seguito da noi. Si preleva una porzione della soluzione, avendo cura che sia sempre presente, mentre questo si fa, una parte del solvente gelato [1]. La soluzione si porta a secco e si determina così la quantità totale di $d + i$ (o di $l + i$) contenuta in essa; il residuo si discioglie poi in un volume noto dello stesso o di un altro solvente e dal potere rotatorio osservato si calcola la quantità di *d* (o di *l*) presente in tale residuo. Si hanno così tutte le coordinate del punto L (od I).

Quando si formino cristalli misti pseudoracemici (fig. 1, II), si potranno ottenere partendo da uno dei tre punti I, L o M tanto innalzamenti che abbassamenti di temperatura (in generale si avranno piccole variazioni) ma non si giungerà ad alcun punto invariante. Il punto di congelamento e sopratutto il potere rotatorio andranno continuamente alterandosi per aggiunta di uno o dell'altro dei componenti.

Noi abbiamo sperimentato su due coppie di isomeri che riproducono i due casi delle figg. 2 e 3, e cioè sugli eteri dimetilici degli acidi diacetiltartrici fra i quali l'etere racemico è più solubile di quelli attivi e sui sali monoammonici degli acidi tartrici fra i quali al contrario il racemato è assai meno solubile dei tartrati. Abbiamo operato per la prima coppia su soluzioni in bromuro d'etilene ed in p-xilolo e per la seconda su soluzioni acquose.

I. — *Etere diacetiltartrico ed etere diacetilracemico in bromuro d'etilene.*

Gli eteri dimetilici degli acidi diacetil-d-tartrico e diacetilracemico furono preparati facendo agire il cloruro d'acetile sugli eteri corrispondenti degli acidi tartrico e racemico. Cristallizzati dall'etere fondevano rispettiva-

(1) Noi adoperavamo a tal uopo le pipette con filtro di cotone proposte da Meyerhoffer e Saunders (Zeitschr. f. physik. Ch., *28*, 466, fig. 6 (1899).

mente a 104° e 84°. Adriani [1] ha già dimostrato che l'etere diacetilracemico, quantunque fonda più basso dei corrispondenti corpi attivi, è racemico alla temperatura di fusione.

Ecco ora le determinazioni dei crioidrati singoli dei due corpi attivo ed inattivo:

Etere diacetiltartrico

N.	Concentrazioni su 100 gr. di solvente	Temperatura di congelamento	*Oeservazioni*
1	0,00	10°,10	—
2	2,08	9,20	—
3	3,40	8,69	—
4	4,17	8,43	—
5	4,72	8,20	—
6	5,96	7,74	soluz. soprasatura
7	*(5,1)*	*8,01*	crioidrato

Etere diacetilracemico

N.	Concentrazioni su 100 gr. di solvente	Temperatura di congelamento	*Osservazioni*
8	0,00	10°,10	—
9	2,01	9,25	—
10	3,24	8,77	—
11	4,79	8,20	—
12	6,21	7,73	—
13	7,34	7,34	—
14	8,49	6,98	—
15	*(8,9)*	*6,86*	crioidrato

Partendo ora dalla soluzione N. 15 ed aggiungendo un eccesso dell'etere tartrico si arrivò al punto crioidratico misto; la temperatura raggiunta fu di 6°,44 che non si alterò più per aggiunte successive. Alla stessa temperatura si arrivò partendo dalla soluzione N. 7 ed aggiungendo un eccesso dell'etere racemico.

Dalla soluzione crioidratica così ottenuta si pipettarono gr. 19,8022 di liquido, che tirato a secco lasciò un residuo di gr. 1,9210 di etere tartrico + etere racemico. Questo residuo fu ridisciolto in 25 ccm. di bromuro di etilene e si osservò il potere rotatorio in nn tubo di un decimetro di lunghezza. Si ebbe una rotazione: $\alpha_D = 0,39$. Il potere rotatorio specifico in questo solvente fu determinato da noi [2] ed è: $[\alpha]_D = 13,8$. Si deduce così la concentrazione della soluzione polarizzata = 2,16; cioè nel residuo si trovavano gr. 0,54 di etere destrogiro.

Si ha quindi per la composizione del liquido crioidratico:

liquido prelevato	gr.	19,80
residuo	»	1,92
bromuro d'etilene	»	17,88
etere destrogiro	»	0,54
etere inattivo	»	1,38

(1) Zeitschr. f. physik. Ch., *33*, 467 (1900).

(2) Per le determinazioni polarimetriche servì un ottimo polarimetro a penombra, a campo tripartito, di Schmidt e Haensch, di proprietà del Laboratorio di Chimica agraria.

Quindi su 100 parti di solvente:

3,02 di etere destrogiro + 7,72 di etere inattivo;
ossia: 6,88 " " + 3,86 " levogiro.

Si hanno quindi le seguenti coordinate dei punti fondamentali K, M e L:

	K	M	L
$d =$	5,10	4,45	6,88
$l =$	0,00	4,45	3,86
$t =$	8°,01	6°,86	6°,44

Dalle coordinate di K e di L si deducono quelle perfettamente simmetriche di H e di I.

Il composto studiato è quindi racemico anche nella zona di temperatura osservata; la figura che si ottiene corrisponde al tipo della fig. 2.

II. — *Etere diacetiltartrico e diacetilracemico in p-xilolo.*

Si operò esattamente come nel caso precedente. Il p-xilolo impiegato fondeva a 15°,3. I particolari numerici delle esperienze verranno pubblicati distesamente nella Gazzetta chimica. Si deducono da essi le seguenti coordinate pei punti fondamentali:

	K	M	L
$d =$	3,35	2,55	3,54
$l =$	0,00	2,55	2,13
$t =$	14°,80	14°,56	14°,50

Anche qui si ha dunque racemia corrispondente al tipo della fig. 2.

III. — *Racemato monoammonico e tartrato monoammonico in acqua.*

Anche i particolari di queste esperienze verranno pubblicate nella Gazzetta chimica.

Le coordinate dei punti fondamentali hanno i valori seguenti:

	K	M	L
$d =$	1,24	0,23	1,37
$l =$	0,00	0,23	0,18
$t =$	— 0°,36	— 0°,12	— 0°,39

Il racemato monoammonico esiste dunque indecomposto alle temperature sotto 0°; la figura che si ottiene dai numeri soprascritti corrisponde al tipo della fig. 3.

Fisiologia. — *Ricerche sulla meccanica dell'apparato digerente del pollo. Le funzioni motrici dello stomaco. Dati anatomici e metodo di ricerca* [1]. Nota del dott. GILBERTO ROSSI, presentata dal Socio GIULIO FANO.

I. — *Introduzione.*

Già il Redi [2] e il Magalotti [3], esperimentando sullo stomaco muscolare di varî granivori, videro che esso poteva ridurre in frantumi perle di cristallo ed altri corpi duri e riconobbero l'importanza di quest'organo come strumento trituratore: il Reamur [4] nel 1752, istituì esperienze per provare che la disgregazione dei semi nello stomaco muscolare degli uccelli è dovuta alla contrazione delle masse muscolari e non all'azione dissolvente del succo gastrico; il primo studio metodico sulla digestione degli uccelli, è però quello dello Spallanzani [5], il quale mise in evidenza la potenza delle contrazioni dello stomaco muscolare, indagò il significato funzionale dei corpi duri (pietruzze, ecc.) che si trovano sempre nell'interno dell'organo, si occupò della cuticola come mezzo di protezione e studiò la resistenza di questa, servendosi di esperienze mirabili per semplicità ed esattezza.

Nell'indice bibliografico ho raccolto ciò che riguarda più direttamente gli argomenti da me studiati: mi limito qui a citare le ricerche del Doyon [6] che applicò il metodo grafico allo studio dei fenomeni meccanici

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia dell'Istituto superiore di Firenze diretto dal Prof. G. Fano.

(2) Redi. F., *Opere varie.* Napoli, Raillard, 1867. Esperienze intorno a diverse cose naturali, pp. 74-81.

(3) Magalotti, *Saggio di naturali esperienze.* Citato da Redi.

(4) Reamur (Ferchault de) R. A. (In) *Histoire et mémoires de l'Académie des sciences depuis son établissement en 1666 jusqu'en 1790.* Paris, 1752.

(5) Spallanzani L., *Expériences sur la digestion de l'homme et de différentes espèces d'animaux.* Genève, chez Barthélemy Chirol, 1783, pp. 30-60.

(6) Doyon M., *Contribution à l'étude des phénomènes mécaniques de la digestion gastrique chez les oiseaux.* Arch. de Physiol. normale et pathologique. 5e série, vol. IV, pp. 869-878, 1894. — Brugnone, *Essai anatomique et physiologique sur la digestion dans les oiseaux.* Mémoires de l'Académie impériale des sciences, littérature et beaux arts de Turin pour 1805-1808. Sciences physiques et mathématiques. III, pp. 306-317. 1809. — Macgillivray, *Observations on the digestive organs of Birds.* Magasin of Zoology and Botany. Vol. I, pp. 125-130. Edinburg, 1837. — Garrod, *On the mecanism of the gizzard in Birds.* Proc. Zool. Soc. 1872. — Jobert, *Recherches pour servir à l'histoire de la digestion chez les oiseaux.* Comptes rendus de l'Ac. des Sc. T. 77, pp. 133-134. 1873.

dello stomaco degli uccelli, adoperando una sonda munita all'estremità di una piccola ampolla dilatabile comunicante con un tamburo del Marey: egli però non approfondì le sue indagini, che dovevano del resto servire solo di preparazione allo studio degli effetti della stimolazione del vago e del simpatico.

II. — *Dati anatomici.*

Lo stomaco risulta di una porzione ghiandolare e di una porzione muscolare differenziate da uno stesso sacco primitivo; la prima si è specialmente differenziata per esercitare la funzione di organo secretore; la seconda invece si è profondamente modificata per compiere l'ufficio di organo masticatore e trituratore.

Porzione ghiandolare. — È in diretta comunicazione con l'esofago; ha la forma di un ovoide molto allungato; il suo diametro longitudinale è di 4 o 5 cm. Le pareti sono formate dei seguenti strati: I. Involucro sieroso. II. Strato muscolare: *a*) esterno longitudinale; *b*) circolare; *c*) interno longitudinale. III. Uno strato connettivale che contiene le glandole composte. IV. La muscularis mucosae. V. La muccosa.

Porzione muscolare. — Ha forma ovoidale e irregolarmente biconvessa; è situata in direzione sagittale nella cavità addominale, in modo che le due faccie guardano una a destra e una a sinistra. Il margine tondeggiante dell'organo si rigonfia alle due estremità in due protuberanze, delle quali, quella craniale si continua gradatamente col margine dorsale ed è divisa da un solco profondo dal margine ventrale, mentre quella caudale si continua col margine ventrale ed è divisa dal dorsale da un solco simile al precedente (fig. 1). Lo stomaco ghiandolare si apre alla sommità del rigonfiamento craniale; l'apertura pilorica, poco discosto, nel solco che limita tale rigonfiamento; cosicchè la cavità dello stomaco muscolare forma un cul di sacco situato al di sotto delle due aperture. Per comprendere la forma dello stomaco muscolare serve assai bene lo studio di sezioni condotte in vario senso e rappresentate sulle figure seguenti; (fig. 2. 3. 4. 5) esse furono fatte in uno stomaco molto ripieno di cibo e congelato appena estratto dall'addome.

La forma della cavità non corrisponde alla forma esterna dello stomaco; della prima senza bisogno di alcuna descrizione, ci si può formare un concetto con un semplice sguardo alle figure 6 e 7 che ne rappresentano la forma in gesso vista di faccia e di profilo; le sue faccie corrispondono ai margini dello stomaco e i suoi margini alle faccie laterali di questo.

Nelle pareti dello stomaco si possono distinguere i seguenti strati:

I. Una avventizia con tutti i caratteri del tessuto tendineo. II. Uno strato muscolare trasverso, che costituisce la più gran parte della massa

dell'organo e il cui spessore varia moltissimo da regione a regione. III. Uno strato di cellule longitudinali. IV. La muccosa.

Il tessuto tendineo riveste le faccie laterali dello stomaco muscolare e ne lascia scoperti i suoi margini, esso è formato di fascetti che convergono

Fig. 1. — Stomaco ghiandolare e stomaco muscolare.

al centro delle due faccie in parola, ove formano uno strato poderoso aderente direttamente alla muccosa (fig. 3).

Lo strato muscolare, sottile in corrispondenza dei rigonfiamenti, diviene enormemente spesso in corrispondenza dei ventri muscolari (fig. 2). Della disposizione dei fascetti di cellule feci uno studio accurato servendomi di stomaci induriti in formalina, che sfibravo con piccole pinze, e di stomaci di pulcini sezionati in serie: le cellule muscolari sono raggruppate in fascetti, uniti a lor volta in foglietti paralleli disposti in forma di arcate molto ampie che, traversando tutto lo spessore dei ventri muscolari, si inseriscono al rivestimento tendineo. Simile è la disposizione dei fascetti nei rigonfiamenti, e la loro direzione, della quale mi risparmio la descrizione, é tracciata con linee bianche nella fig. 1. Nel rigonfiamento craniale vicino allo sbocco dello stomaco ghiandolare esistono anche fascetti con disposizione anulare.

Tralascio del tutto di descrivere la struttura e la disposizione della mucçosa e della cuticola: accennerò solo ad alcune particolarità di quest'ultima, che sono in diretta relazione con l'argomento da me studiato. La cuticola è percorsa da una serie di solchi la direzione dei quali è in rapporto con quella dei fascetti di cellule muscolari; questi solchi sono diretti da un

Fig. 2. — *Sezione sagittale mediana.* In essa si vede chiaramente come lo stomaco muscolare risulti di due segmenti ben distinti: uno dorsale e uno ventrale. Ciascuno di essi comincia a un'estremo dell'organo, formando le pareti delle protuberanze già descritte « *rigonfiamenti* » e ingrossandosi man mano, termina in un poderoso « *ventre muscolare* ». I due segmenti vengono, come si vede dalla figura, ad essere situati in senso inverso; la porzione sottile del segmento dorsale corrisponde all'estremo craniale dello stomaco, mentre il contrario avviene per il segmento ventrale.

estremo all' altro dello stomaco, sono più abbondanti e profondi in corrispondenza dei ventri muscolari, ma si continuano anche sulla cuticola che riveste i rigonfiamenti; la loro direzione è dunque perpendicolare a quella delle arcate muscolari. In tutti e due i rigonfiamenti esiste ancora una seconda serie di solchi i quali incrociano ad angolo retto quelli già descritti, che sta a indicare una maggiore complessità nelle contrazioni dei rigonfiamenti. Le indagini sulla funzione del ventriglio illustreranno questo fatto che ora mi contento di accennare soltanto. In corrispondenza dei centri tendinei, ove manca lo strato muscolare, mancano anche quasi del tutto le pieghe della cuticola. Nella fig. 6 si possono vedere le impronte dei solchi in parola.

(Non riporto la bibliografia che riguarda la morfologia dello stomaco dagli uccelli; essa si può trovare quasi tutta raccolta dall' Oppel (1).

Fig. 3. — Sezione trasversa condotta alla metà circa dello stomaco muscolare.

Fig. 4. — Sezione condotta attraverso il rigonfiamento craniale e l'apertura pilorica.

Fig. 5. — Sezione condotta attraverso il rigonfiamento caudale.

III. — *Metodo di ricerca.*

Per istudiare le contrazioni dello stomaco mi sono servito, specialmente per la porzione ghiandolare, anche dell'apparecchio già descritto a proposito dell'ingluvie e sulla cui descrizione credo inutile tornare (2); i palloncini di gomma sono in questo caso assai più piccoli: del volume circa della punta di un dito mignolo; quelli che devono servire poi per esplorare la porzione muscolare dello stomaco devono avere le pareti molto resistenti per evitare le facili perforazioni da parte delle pietruzze sempre contenute nella cavità dell'organo. L'analisi del meccanismo della masticazione gastrica richiede però l'impiego di altri mezzi di indagini. Il più semplice sarebbe certo l'ispezione o la registrazione a addome aperto; il Reamur (3) infatti moltissime volte tentò il primo di questi metodi in molti uccelli granivori, ma riuscì una sola volta, in un cappone, a vedere qualche cosa: egli descrive dei cordoni carnosi che scorrevano lentamente come onde, da un'estremità al-

(1) Oppel A., *Lehrbuch der vergleichenden mikroskopischen Anatomie der Wirbeltiere*, B. I, s. 150-170, 185-193. Jena, Verlag von Gustav Fischer, 1896-97).

(2) G. Rossi, *Ricerche sulla meccanica dell'apparato digerente del pollo. Le funzioni motrici dell'ingluvie.* Rend. della R. Acc. dei Lincei, 2° sem. 1904, pag. 120.

(3) Reamur (Ferchault de) (In) *Histoire et mémoires de l'Académie des sciences depuis son établissement en 1666 jusqu'en 1790*, Paris 1752.

l'altra del ventriglio; nè più d'una volta lo Spallanzani [1] riuscì a sorprendere lo stomaco muscolare in attività e disgraziatamente la descrizione che egli dà del fenomeno è troppo incompleta. Egli vide da una piccola apertura fatta nelle pareti addominali di una gallina d'india, tenuta a digiuno, che, dopo che l'animale ebbe ingerito delle nocciuole, lo stomaco muscolare si gonfiava e si sgonfiava alternativamente. Io, meno fortunato, nei moltissimi

Fig. 6. — Forma in gesso della cavità dello stomaco muscolare vista dalla faccia ventrale.

Fig. 7. — La stessa vista dal suo margine sinistro.

tentativi fatti, appena aperte le pareti addominali sempre trovai lo stomaco muscolare, che prima si contraeva potentemente, divenuto flaccido e inerte; nè stimolandolo nelle più svariate maniere, nè tenendolo in una camera umida e riscaldabile, riuscii a farlo tornare in attività. Fui costretto perciò, a registrare i cambiamenti di forma della porzione muscolare dello stomaco attraverso le pareti addominali, approfittando della loro sottigliezza. Fissato il pollo, che deve essere giovine e magro, perchè le pareti addominali sieno sottili, in posizione eretta per mezzo di uno speciale e adatto apparecchio di contenzione, lo tengo perfettamente immobile con il solito mezzo della fiammella oscillante, già descritto a proposito delle esperienze sull'ingluvie.

[1] Spallanzani L., *Expériences sur la digestion de l'homme et de différentes expèces d'animaux.* Genève chez Barthélemy Chirol, 1783, pp. 34.

Applico allora due timpani trasmettitori in comunicazione con un apparecchio registratore del Marey, sull'addome, in corrispondenza dello stomaco muscolare e registro in un cilindro girante i movimenti contrattorî di questo organo. Ho così potuto studiare il decorso della funzione meccanica; un altro sistema di registrazione esterna ho adoperato poi per scrivere minutamente i cambiamenti di forma dell'organo che succedono durante ogni singolo atto contrattorio. A un grosso gallo molto robusto e molto docile, che ha servito per numerose esperienze, asporto la parte più bassa dello sterno e la maggior parte delle masse muscolari che ad esso si inseriscono; quando la ferita è rimarginata, tutto lo stomaco muscolare resta così coperto soltanto da parti molli e sottili, e l'animale è pronto per l'esperienza. Fissatolo allora in un lettuccio a doccia con il dorso volto in basso e le zampe divaricate e piegate sul ventre, stiro un po' in basso lo stomaco, e lo fermo con una pinza appositamente costruita che stringe leggermente le pareti dell'addome al di sopra della porzione muscolare. L'organo libero nella cavità, quantunque leggermente stirato in basso, risalta benissimo all'esterno, tanto da potervi appoggiare alcune leve che registrano contemporaneamente i moti dei varî segmenti.

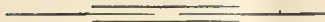
L'esame fatto con lo schermo flouroscopico a sua volta, ha confermato i fatti dimostrati con i mezzi suaccennati e ne ha messi in evidenza dei nuovi. Questo esame dà risultati abbastanza chiari purchè lo stomaco non contenga pietruzze, inconveniente che si evita con facilità, impedendo, a cominciare da qualche giorno prima dell'esperienza, che il pollo ingerisca tali corpi; se si ha una tale avvertenza, nello stomaco muscolare visto di lato si distinguono bene due masse scure che corrispondono al profilo dei ventri muscolari, e una parte più trasparente che corrisponde ai rigonfiamenti e ai centri tendinei.

I numerosi tentativi fatti per istudiare le contrazioni dell'organo intiero asportato dall'organismo, hanno avuto sempre esito negativo; qualche risultato ebbi invece con striscioline di tessuto muscolare tolte dai varî segmenti del ventriglio, tese entro una camera umida e riscaldata, che trasmettevano i loro movimenti a una leva scrivente.

Lo studio della stratificazione che gli alimenti ingeriti successivamente, assumono, non si può fare nello stomaco muscolare col metodo di Grützner che adoperai per l'ingluvie; anzitutto nell'ingluvie, dove prima si soffermano, gli alimenti subiscono modificazioni nella disposizione degli strati che impediscono di giudicare poi con sicurezza ciò che avviene più in basso; poi, nello stomaco i materiali sono rimescolati tanto profondamente e compressi in maniera che le materie poltigliose si uniscono e si fondono, tanto da non essere più possibile alcuna distinzione. Ciò mi ha costretto a ricorrere a una tecnica modificata: con una sonda introduco nello stomaco ghiandolare una cinquantina di pallini da caccia di un dato calibro, qualche minuto dopo lo stesso numero, di un calibro differente; uccidendo l'animale dopo un

tempo più o meno lungo, osservo la posizione assunta da questi corpi nel ventriglio.

Infine studiai la forma e la direzione delle impronte che le pietruzze contenute nello stomaco muscolare lasciano in un corpo più molle quali una verga di piombo ben levigata. Questi i metodi principali di studio adoperati; di altri particolari verrò parlando nel corso della esposizione delle esperienze.

V. C.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia sino al 6 novembre 1904.

Matematica. — *Sopra le equazioni differenziali relative a certi covarianti di forme algebriche (estensione di alcune ricerche di Brioschi e Betti).* Nota del Corrispondente ERNESTO PASCAL.

Un invariante o covariante di una o di più forme binarie, considerato come dipendente dalle *radici* delle equazioni che si ottengono eguagliando a zero le forme stesse, soddisfa, come è noto, a certe equazioni differenziali che furono per la prima volta trovate da Brioschi (*Ann. di scienze matem. e fisiche*, t. V, 1854, pag. 207; *Op. matem.*, t. I, pag. 111; v. anche pag. 375). Poco più tardi il Betti (*Ann. di Matem.* (1), t. I, pag. 344; *Op. matem.*, t. I, pag. 178) in una breve Nota intitolata: *Sopra i combinanti*, che a prima vista potrebbe sembrare d'avere uno scopo alquanto diverso, riuscì in sostanza a presentare una notevole estensione delle equazioni che Brioschi avea trovato alcuni anni prima.

Il Betti considerò un sistema di $p-1$ forme di specie p (a p variabili omogenee) e *del medesimo ordine*, e avendo trovato che i loro *combinanti* divisi per una certa funzione dei coefficienti, si poteano considerare come dipendenti dai sistemi di soluzioni comuni alle $p-1$ equazioni ottenute eguagliando a zero le date forme, ricercò a quali equazioni differenziali doveano soddisfare i combinanti considerati come funzioni dei suddetti sistemi di soluzioni.

Ora è interessante osservare che le equazioni trovate da Betti hanno una portata assai maggiore di quanto egli non dicesse, e valgono non solo pei combinanti, ma per tutti quei covarianti, di un sistema di $p-1$ forme *di ordini anche fra loro diversi*, che soddisfanno ad una certa proprietà di cui diremo più sotto, e che inoltre, oltre le equazioni di Betti, ne esistono delle altre, intimamente ad esse congiunte.

A ciò è dedicata la presente Nota, della quale mi sembra anche non privo di interesse il metodo seguito. In un' altra Nota farò poi vedere che il sistema di tutte le equazioni qui ottenute gode di una importante proprietà generale, che deriva in modo naturale dal metodo stesso della nostra dimostrazione, e che ha la stessa origine e natura di quella cui soddisfa l' ordinario e noto sistema di equazioni differenziali per un covariante qualunque.

1. Sieno date $p-1$ forme a p variabili omogenee di ordini $n_1, n_2, \ldots n_{p-1}$:

$$(1)\quad \begin{cases} f_1 = a_x^{n_1} = \sum_r \dfrac{n_1!}{r_1!\ldots r_p!} a_{r_1\ldots r_p}\, x_1^{r_1} \ldots x_p^{r_p} \quad , \quad \left(\sum_h r_h = n_1\right) \\ f_2 = b_x^{n_2} = \sum_r \dfrac{n_2!}{r_1!\ldots r_p!} b_{r_1\ldots r_p}\, x_1^{r_1} \ldots x_p^{r_p} \quad , \quad \left(\sum_h r_h = n_2\right) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

e ponendo

$$(2)\qquad \frac{x_i}{x_p} = z_i \qquad (i = 1, 2, \ldots p-1)$$

indichiamo con

$$(3)\qquad z_{i1}, z_{i2}, \ldots z_{iN} \qquad (N = n_1 n_2 \ldots n_{p-1})$$

gli N sistemi di soluzioni comuni alle equazioni $f_1 = 0, f_2 = 0, \ldots f_{p-1} = 0$.

Indichiamo con P un *invariante* qualunque del sistema delle $p-1$ forme, che indicheremo con $\varphi_1, \ldots \varphi_{p-1}$, ottenute dalle f ponendovi $x_p = 0$, e sia $P^{(h)}$ il risultato ottenuto da P colla formola:

$$(4)\qquad P^{(h)} = \sum_a \sum_r r_h\, a_{r_1\ldots r_h-1,\ldots r_{p-1}, 1} \frac{\partial P}{\partial a_{r_1\ldots r_{p-1} 0}}$$

in cui $\sum_a$ sta a significare che bisogna sommare tutti i risultati che si ottengono considerando prima i coefficienti a della prima forma, poi i coefficienti b della seconda, e così di seguito.

2. Consideriamo una trasformazione lineare delle variabili x:

$$(5)\qquad x_i = \sum_{h=1}^{p} \alpha_i^{(h)} x'_h$$

e sia

$$\varDelta = |\alpha_i^{(h)}| \quad , \quad (h\,, i = 1\,, 2\,, \dots p)$$

il determinante della trasformazione.

Le forme fondamentali $a_x^{n_1}$, $b_x^{n_2}$, ... diventino $a'_{x'}{}^{n_1}$, $b'_{x'}{}^{n_2}$, ... e i coefficienti simbolici trasformati a', b', ... si esprimeranno mediante gli antichi colle formole

$$(6) \qquad \begin{cases} a'_i = a_1\,\alpha_1^{(i)} + \cdots\cdots + a_p\,\alpha_p^{(i)} = a_{\alpha^{(i)}} \\ b'_i = b_1\,\alpha_1^{(i)} + \cdots\cdots + b_p\,\alpha_p^{(i)} = b_{\alpha^{(i)}} \\ \dots\dots\dots\dots\dots \end{cases}$$

Dalle (5) otteniamo

$$(7) \qquad x'_h = \frac{1}{\varDelta} \sum_{i=1}^{p} A_i^{(h)}\, x_i$$

indicando con $A_i^{(h)}$ i complementi algebrici degli elementi $\alpha_i^{(h)}$ nel determinante $\varDelta$; e se poniamo:

$$\frac{x_i}{x_p} = z_i \quad , \quad \frac{x'_i}{x'_p} = z'_i$$

e, come sopra (v. formole (3)), indichiamo con z_{ij} $(i = 1\,, \dots p - 1)$ i valori dell'j^{mo} sistema di soluzioni comuni alle equazioni ottenute eguagliando a zero le $p - 1$ forme date, e con z'_{hj} i valori del sistema trasformato, abbiamo le formole:

$$(8) \qquad z'_{hj} = \frac{\sum\limits_{i=1}^{p-1} A_i^{(h)}\, z_{ij} + A_p^{(h)}}{\sum\limits_{i=1}^{p-1} A_i^{(p)}\, z_{ij} + A_p^{(p}}$$

in cui:

$$h = 1\,, 2\,, \dots\dots p - 1$$
$$j = 1\,, 2\,, \dots\dots \mathrm{N} \qquad , \mathrm{N} = n_1\, n_2 \dots n_{p-1}$$

3. Immaginiamo ora *un covariante* J *del sistema delle* $p - 1$ *forme* f, *che abbia la proprietà che, diviso per una opportuna potenza* λ *di un qualunque invariante* P, *delle* $p - 1$ *forme* φ *ottenute dalle* f *ponendovi* $x_p = 0$, *risulti una funzione degli* N *sistemi di soluzioni* (3).

Se gli ordini delle $p - 1$ forme sono tutti eguali, e P è p. es. il risultante delle φ, un *combinante* soddisfa appunto a questa condizione, e si ha

il caso considerato da Betti. Se $p=2$, si ha il caso delle forme binarie, P diventa il primo coefficiente a_0 della binaria assegnata, e *ogni* covariante soddisfa evidentemente alla proprietà indicata; si ha il caso considerato da Brioschi.

Poniamo

$$\frac{J}{P^\lambda} = I ; \tag{9}$$

per l'ipotesi, I dipenderà solo dalle radici (3), e dalle x, onde

$$J = P^\lambda . I \tag{10}$$

sarà funzione delle radici (3), di P, e delle x; sia di ordine m in queste.

Il covariante J scritto nelle variabili x' e nei coefficienti a', b', ... sia indicato con J'; sarà:

$$J' = \Delta^q J . \tag{11}$$

Immaginiamo inoltre P scritto nei coefficienti a', b', ... e indi sostituiti a tali coefficienti i loro valori (6); si avrà una certa espressione intera nelle a, b, ... e nelle α, e che noi indicheremo con $P_{(\alpha)}$. Indicando con I' la I scritta nelle variabili e nei coefficienti trasformati, si ha, per (11):

$$I' = \frac{\Delta^q}{\left(\frac{P_{(\alpha)}}{P}\right)^\lambda} . I . \tag{12}$$

Ora cercheremo di costruire una trasformazione delle quantità da cui J dipende, cioè delle radici (3), delle x, e di P, *diversa* da quella che risulterebbe dalle (6), (7), (8) e per la quale J si comporti come un *covariante assoluto*.

Propriamente lasciamo inalterate le (8), in luogo delle (7) poniamo:

$$x''_h = \Delta^{\frac{1}{p}} x'_h = \Delta^{\frac{1}{p}-1} \sum_{i=1}^{p} A_i^{(h)} x_i \tag{13}$$

e assoggettiamo infine la quantità P alla trasformazione:

$$P'' = \left(\frac{P_{(\alpha)}}{P}\right) \Delta^{-\frac{1}{\lambda}\left(q+\frac{m}{p}\right)} . P \tag{14}$$

La J *scritta nelle* z', *nelle* x'', *e nella* P'' *è eguale alla* J, *cioè la* J *resta, rispetto alla trasformazione* (8), (13), (14), *invariata in senso assoluto.*

Infatti poichè I *non* dipende da P, la trasformazione (14) non influisce affatto sul mutamento che subisce la I, e poichè I è omogenea di ordine m nelle x, e poichè, se in luogo delle x'' si introducessero le x', la I subirebbe il cangiamento indicato dalla (12), diventerebbe cioè la I′ data dalla (12), così, indicando con I″ ciò che diventa la I scritta nelle x'', si ha evidentemente:

$$I'' = \Delta^{\frac{m}{p}} I'$$

cioè;

$$I'' = \frac{\Delta^{q+\frac{m}{p}}}{\left(\frac{P_{(\alpha)}}{P}\right)^{\lambda}} \cdot I \tag{15}$$

Perciò, indicando con J″ la J scritta nelle z' (date dalle (8)), nelle x'' (date dalle (13)), e nella P″ (data dalla (14)) si ha, secondo l'assunto:

$$J'' = P''^{\lambda} \cdot I'' = P^{\lambda} I = J \,. \tag{16}$$

I parametri della trasformazione qui operata sono naturalmente le α, e si ha la trasformazione identica quando:

$$\begin{cases} \alpha_k^{(h)} = 0 \quad , \quad h \neq k \,, \\ \alpha_h^{(h)} = 1 \end{cases} \tag{17}$$

Le equazioni differenziali cui soddisferà la J corrisponderanno alle varie trasformazioni infinitesime ottenute facendo variare uno dei parametri, di quantità infinitesime sui valori iniziali (17). Propriamente la J soddisferà ad equazioni del tipo:

$$\sum_{i=1}^{p-1} \sum_{j=1}^{N} Z_{ij} \frac{\partial J}{\partial z_{ij}} + \sum_{s=1}^{p} X_s \frac{\partial J}{\partial x_s} + \Pi \frac{\partial J}{\partial P} = 0 \tag{18}$$

in cui le Z, X, Π sono i risultati ottenuti formando le derivate di z', x'', P″ rispetto ad uno dei parametri α e indi ponendo per questi i valori (17); si hanno così tante equazioni differenziali per quanti parametri α, cioè in tutto p^2.

Calcoliamo ora le dette derivate. Racchiudendo in parentesi, e con un indice 0 in basso, le derivate quando in esse si sono sostituiti i valori (17),

si hanno in primo luogo le formole ausiliarie:

$$\left(\frac{\partial \Delta}{\partial \alpha_k^{(h)}}\right)_0 = 0, \quad \text{per } h \neq k$$
$$= 1, \quad \text{per } h = k$$

$$\left(\frac{\partial A_s^{(t)}}{\partial \alpha_k^{(h)}}\right)_0 = \left(\frac{\partial^2 \Delta}{\partial \alpha_k^{(h)}\, \partial \alpha_s^{(t)}}\right)_0 = 1, \quad \text{per } h = k,\ t = s,\ k \neq s$$
$$= -1, \text{ per } h = s,\ t = k,\ k \neq s,$$
$$= 0 \quad \text{in ogni altro caso,}$$

e indi, mediante queste, le altre:

$$(19)\qquad \begin{cases} Z'_{ij} = \left(\dfrac{\partial z'_{ij}}{\partial \alpha_k^{(h)}}\right)_0 = 0 & \text{per } k \neq i,\ k < p \\ = -1 & \text{per } k = i,\ h = p \\ = -z_{hj} & \text{per } k = i,\ h < p \\ = z_{hj}\, z_{ij} & \text{per } h \neq k,\ k = p \\ = z_{ij} & \text{per } h = k = p \end{cases}$$

$$(20)\qquad \begin{cases} X_s = \left(\dfrac{\partial x''_s}{\partial \alpha_k^{(h)}}\right)_0 = 0 & \text{per } h \neq k\ ,\ k \neq s \\ = -x_h & \text{per } h \neq k\ ,\ k = s \\ = \dfrac{1}{p} x_s & \text{per } h = k \neq s \\ = \left(\dfrac{1}{p} - 1\right) x_s & \text{per } h = k = s \end{cases}$$

Per calcolare ora le derivate di P'' basta cercare quelle di $P_{(\alpha)}$, la quale non è altro che P quando in luogo dei coefficienti simbolici $a_1\, a_2 \ldots b_1, b_2 \ldots$ si pongono rispettivamente $a_{\alpha^{(1)}}, a_{\alpha^{(2)}}, \ldots b_{\alpha^{(1)}}, b_{\alpha^{(2)}}, \ldots$ Se in P_0 c' è il coefficiente effettivo:

$$(21)\qquad a_{r_1 \ldots r_{p-1}\, 0} = a_1^{r_1} \ldots a_{p-1}^{r_{p-1}}\quad , \quad \sum r = n_1$$

in $P_{(\alpha)}$ ci sarà in corrispondenza la formazione simbolica:

$$(22)\qquad a_{\alpha^{(1)}}^{r_1} \ldots a_{\alpha^{(p-1)}}^{r_{p-1}}$$

la quale ridiventa la precedente, quando per le α si pongono i valori iniziali (17). La derivata di (22) rispetto a $\alpha_k^{(h)}$ è:

$$r_h\, a_k . a_{\alpha^{(1)}}^{r_1} \ldots a_{\alpha^{(h)}}^{r_h - 1} \ldots a_{\alpha^{(p-1)}}^{r_{p-1}}$$

che pei valori (17) diventa:

$$(23) \qquad \begin{cases} r_h\, a_1^{r_1} \dots a_h^{r_h-1} \dots a_k^{r_k+1} \dots a_{p-1}^{r_{p-1}} \quad , \text{ se } h \neq k \\ r_h\, a_1^{r_1} \dots a_h^{r_h} \dots a_k^{r_k} \dots a_{p-1}^{r_{p-1}} \quad , \text{ se } h = k \end{cases}$$

Si vede di qui che il valore della derivata di $P_{(\alpha)}$ si ottiene facendo la somma delle derivate di P rispetto a ciascun coefficiente effettivo come (21), che esso contiene, e indi moltiplicando il risultato per (23). Ora si riconosce che, se è $k < p$, l'operazione che così viene a farsi non è altro che quella rappresentata dal primo membro di una delle note equazioni differenziali cui soddisfa un invariante qualunque delle forme date ridotte a contenere solo $p-1$ variabili omogenee, cioè nelle quali si sia messo $x_p = 0$. Ma P è appunto un invariante delle forme così ridotte, onde si vede che se è $k < p$, il valore della cercata derivata è zero, se $h \neq k$, ed è eguale ad ω P, in cui ω è il *peso* dell'invariante P, se $h = k$. Se poi è $k = p$, l'esponente r_k non potrà che essere zero, perchè P non contiene mai il simbolo a_p, e, per effetto della formola (4), il risultato sarà $P^{(h)}$, se $h < p$, e sarà evidentemente zero se $h = p$, perchè $P_{(\alpha)}$ non contiene $\alpha^{(p)}$. Tenendo conto della (14) e delle derivate di Δ, si ha perciò:

$$(24) \quad \begin{cases} \Pi = \left(\dfrac{\partial P}{\partial \alpha_k^{(h)}}\right)_0 = 0 & \text{per } k < p \quad , \quad h \neq k \\ \qquad\qquad = P^{(h)} & \text{per } k = p \quad , \quad h \neq k \\ \qquad\qquad = \left[-\dfrac{1}{\lambda}\left(q + \dfrac{m}{p}\right) + \omega\right] P & \text{per } h = k < p \\ \qquad\qquad = -\dfrac{1}{\lambda}\left(q + \dfrac{m}{p}\right) P & \text{per } h = k = p \end{cases}$$

Sostituendo in (18) i valori trovati (19), (20), (24), e osservando che per (10) è $P_0 \dfrac{\partial J}{\partial P_0} = \lambda J$ e che è: $\sum x_s \dfrac{\partial J}{\partial x_s} = m\, J$, si hanno infine le equazioni differenziali:

$$(25) \qquad \sum_{j=1}^{N} \frac{\partial J}{\partial z_{ij}} + x_p \frac{\partial J}{\partial x_i} = 0 \quad , \quad (i = 1, 2, \dots p-1)$$

$$(26) \qquad \sum_{j=1}^{N} z_{hj} \frac{\partial J}{\partial z_{ij}} + x_h \frac{\partial J}{\partial x_i} = 0 \quad , \quad (h \neq i \; ; \; h, i = 1, 2, \dots p-1)$$

$$(27) \qquad \sum_{i=1}^{p-1} \sum_{j=1}^{N} z_{hj}\, z_{ij} \frac{\partial J}{\partial z_{ij}} - x_h \frac{\partial J}{\partial x_p} = - P^{(h)} \frac{\partial J}{\partial P} \quad , \quad (h = 1, 2, \dots p-1)$$

$$(28) \qquad \sum_{j=1}^{N} z_{ij} \frac{\partial J}{\partial z_{ij}} + x_i \frac{\partial J}{\partial x_i} = (\lambda\omega - q) J \qquad (i = 1, 2, \dots p-1)$$

$$(29) \qquad \sum_{i=1}^{p-1} \sum_{j=1}^{N} z_{ij} \frac{\partial J}{\partial z_{ij}} - x_p \frac{\partial J}{\partial x_p} = q\, J$$

di cui *le prime tre*, quando si assuma per P il risultante delle φ, sono precisamente le equazioni ottenute da Betti pei combinanti [1], salvo il cangiamento di notazione.

Come si vede noi veniamo così a trovare che *le stesse equazioni valgono per una classe assai più vasta di covarianti e propriamente per tutti quelli di cui si parla al principio del § 3.*

Si può esaminare che significato ha $P^{(h)}$ quando P è, come nel caso di Betti, il risultante delle φ.

Fra le $f_1 = 0 \dots f_{p-1} = 0$ eliminando $x_1 \dots x_{h-1}\; x_{h+1} \dots x_{p-1}$ si ponga il risultato sotto la forma

$$(30) \qquad P\, x_h^N + P^{(h)}\, x_h^{N-1}\, x_p + \cdots = 0$$

in cui è chiaro che il primo coefficiente P è il risultante delle f per $x_p = 0$, cioè delle φ.

Si può mostrare che il secondo coefficiente $P^{(h)}$ di (30) è esattamente ciò che risulta da (4). Giacchè è evidente che, se nell'espressione simbolica di P (risultante delle φ), in luogo di $a_h, b_h, \dots$, poniamo

$$\alpha_h \equiv a_h + a_p \frac{x_p}{x_h}$$

$$\beta_h \equiv b_h + b_p \frac{x_p}{x_h}$$

si deve ottenere il primo membro di (30) diviso per x_h^N. Ora il mutamento indicato corrisponde a porre in P, consecutivamente, in luogo di ciascun coefficiente $a_1^{r_1} \dots a_{p-1}^{r_{p-1}} \equiv a_{r_1 \dots r_{p-1} 0}$ la espressione:

$$a_1^{r_1} \dots \left(a_h + a_p \frac{x_p}{x_h}\right)^{r_h} \dots a_{p-1}^{r_{p-1}} \equiv a_{r_1 \dots r_{p-1} 0} + r_h\, a_{r_1 \dots r_h - 1, \dots r_{p-1}, 1} \frac{x_p}{x_h} + \cdots$$

[1] *Opere Matem.* t. I, pag. 181. È bene avvertire che in Betti è incorso un evidente errore di stampa, riprodotto anche a pag. 181 delle *Opere Matem.* Il primo termine dell'equazione che in Betti porta il numero (9) deve essere moltiplicato per y_0.

e similmente per i coefficienti b, ... Ciò mostra che $P^{(h)}$ di (30) si ottiene appunto colla formola (4).

Se P è il risultante delle φ, *il suo peso* ω *è eguale ad* N, come risulta facilmente dalla nota formola che lega i gradi e il peso di un invariante.

4. Se nella (28) facciamo variare i da 1 a $p-1$, sommiamo i risultati e indi sottragghiamo la somma da (29), otteniamo

$$-m = p\,q - \lambda\,(p-1)\,\omega$$

e indicando con $k_1 \dots k_{p-1}$ i gradi di J nei coefficienti di $f_1 \dots f_{p-1}$ e ricordando che

$$q = \frac{\sum_{s=1}^{p=1} n_s\,k_s - m}{p}$$

si ha la formola:

$$\lambda = \frac{p\,q + m}{(p-1)\,\omega} = \frac{\sum_{s=1}^{p-1} n_s\,k_s}{(p-1)\,\omega} \tag{31}$$

che determina l'esponente λ di cui si parla nell'ipotesi fatta sul principio del § 3.

Il sistema delle equazioni (25)...(29) soddisfa, come abbiamo annunziato, ad una proprietà interessante; ma di ciò, insieme ad altre cose, tratteremo in una prossima comunicazione.

Chimica. — *Studî sulla racemia* (¹). Nota di GIUSEPPE BRUNI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota precedente (²) fu svolta la teoria generale dei fenomeni crioidratici nelle miscele di isomeri ottici e vennero esposti i risultati di alcune ricerche eseguite intorno a questo soggetto assieme a F. Finzi. Due fra le serie di esperienze comunicate si riferivano a soluzioni degli eteri dimetilici degli acidi diacetiltartrico e diacetilracemico in bromuro d'etilene ed in p.xilolo. Dissi allora che mi riservavo di mostrare come dalla forma della superficie di congelamento e dall'andamento delle relative isoterme (loc. cit., figg. 2 e 3) si potessero trarre conclusioni intorno allo stato molecolare dei corpi disciolti e cioè all'esistenza o meno di molecole racemiche in soluzione.

(¹) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(²) Questi Rendiconti, 1904, II, 349..

Già precedentemente io e Padoa ([1]) avevamo mostrato che in soluzione nei due suaccennati solventi l'etere diacetilracemico in determinate condizioni esiste parzialmente non dissociato.

Mi propongo ora di coordinare queste due serie di esperienze riferentisi l'una unicamente alla teoria delle fasi e l'altra alla teoria molecolare. A tale trattazione fui indotto fra l'altro da una discussione epistolare avuta su tale soggetto col mio amico il prof. W. Meyerhoffer di Berlino.

Richiamo assai brevemente il procedimento seguito da me e Padoa. Noi partimmo dal concetto che la dissociazione del corpo racemico (che nelle soluzioni pure è pressochè completa) dovesse retrocedere in presenza di un eccesso di uno dei due componenti; perciò partendo da una soluzione che conteneva già una certa quantità dell'etere tartrico, aggiungevamo quantità crescenti dell'etere racemico e determinavamo gli ulteriori abbassamenti. Si trovò che questi erano sempre notevolmente più piccoli dei normali e conducevano quindi a pesi molecolari più elevati, e cioè alla ammissione che esistessero in soluzione un certo numero di molecole racemiche indissociate. L'anomalia andava però diminuendo col crescere delle concentrazioni del corpo racemico, ciò che veniva attribuito al fatto che l'eccesso di etere tartrico veniva facendosi relativamente sempre minore e diminuiva quindi la sua influenza nel far retrocedere la dissociazione. Con una serie di misure parallele eseguita aggiungendo etere tartrico a soluzioni contenenti già altro etere tartrico, ci assicuravamo che l'anomalia non fosse dovuta all'essere la soluzione troppo concentrata. Per illustrare meglio la cosa riporto qui una serie delle misure allora eseguite in bromuro d'etilene sui cui dati numerici mi riservo di istituire più innanzi calcoli quantitativi.

Concentrazione iniziale dell'etere tartrico	Concentrazioni dell'etere racemico	Abbassamenti termometrici	Depressioni molecolari	Pesi molecolari
3,38	0,72	0°,255	92,8	333
»	1,35	0, 49	95,1	325
»	1,99	0, 74	97,4	317
			$C_{10}H_{14}O_8 =$	262

Aggiungendo invece etere tartrico ad una soluzione che ne conteneva già il 3,31 %, si ottenevano pei pesi molecolari numeri assai più bassi (269, 297, 301).

Vediamo ora se dalla posizione dei punti crioidratici quali per questo caso furono trovati da me e Finzi possano trarsi conclusioni analoghe.

([1]) Questi Rendiconti, 1902, I, 212.

Userò perciò di un sistema di rappresentazione grafica che mi fu suggerito da Meyerhoffer nella discussione suaccennata; nella fig. 1 si portano sulle ordinate le temperature e sulle ascisse le concentrazioni *complessive* in etere destro + etere racemico.

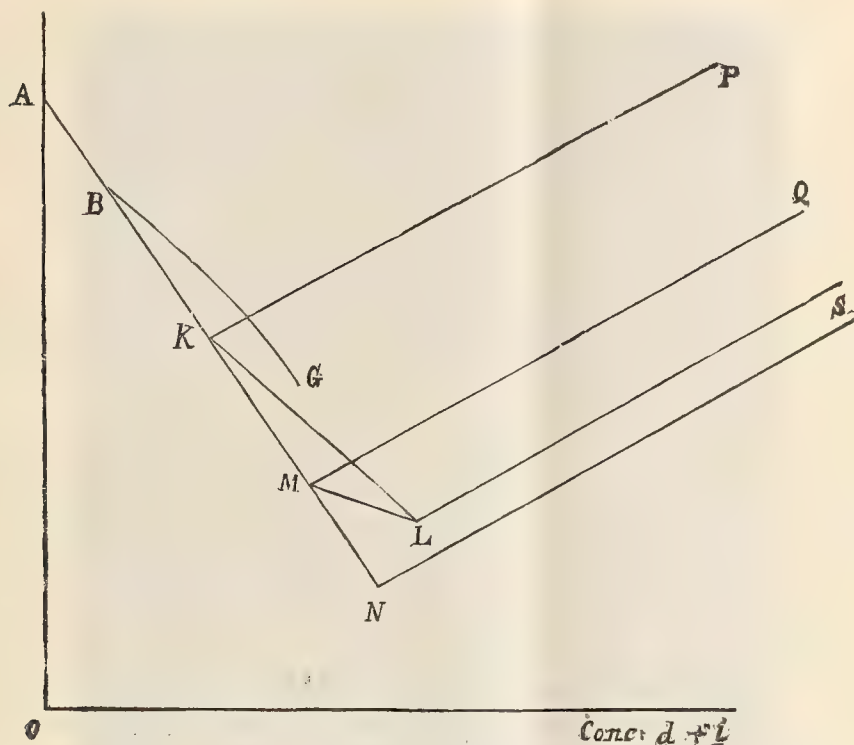



Fig. 1 (schematica)

Siccome l'etere racemico dà da solo abbassamenti uguali o di poco inferiori a quelli dati dal tartrico, le curve di congelamento relative possono ritenersi come coincidenti ed i rispettivi punti crioidratici K e M saranno quindi approssimativamente sulla stessa retta. In questi punti la retta stessa si incontrerà colle curve KP e MQ che conducono rispettivamente ai punti di fusione degli eteri tartrico e racemico (104°,3 e 83°,8). Se ora anche nelle soluzioni miste permanesse la scissione completa del corpo inattivo e si avessero cioè gli stessi abbassamenti, anche il punto crioidratico misto N dovrebbe giacere sulla stessa retta. Se invece si ha racemizzazione parziale e cioè abbassamenti più piccoli, si avrà un punto L situato a destra della retta AKMN e le curve crioidratiche KL e ML lungo le quali questo punto si può raggiungere dai due punti crioidratici semplici, formeranno colla retta stessa un angolo più o meno accentuato. Dal punto L (o N) partirà poi la curva LS (o NS) che va al punto eutectico *destro* + *racemico* (83°,4, Adriani, Zeitschr. f. physik. Ch. *33*, 467) (1900) [1].

[1] Per maggiore chiarezza ho mantenuto per indicare le curve corrispondenti nelle figg. 1 e 2, le stesse lettere che nelle figg. 2 e 3 della Nota precedente.

Il diagramma fig. 2 rappresenta la posizione dei punti ora detti per le soluzioni degli eteri diacetiltartrici in bromuro d'etilene. Si vede da essa che effettivamente le rette AK e AM sono poco discoste; però la AM è

Concentrazione $d + i$

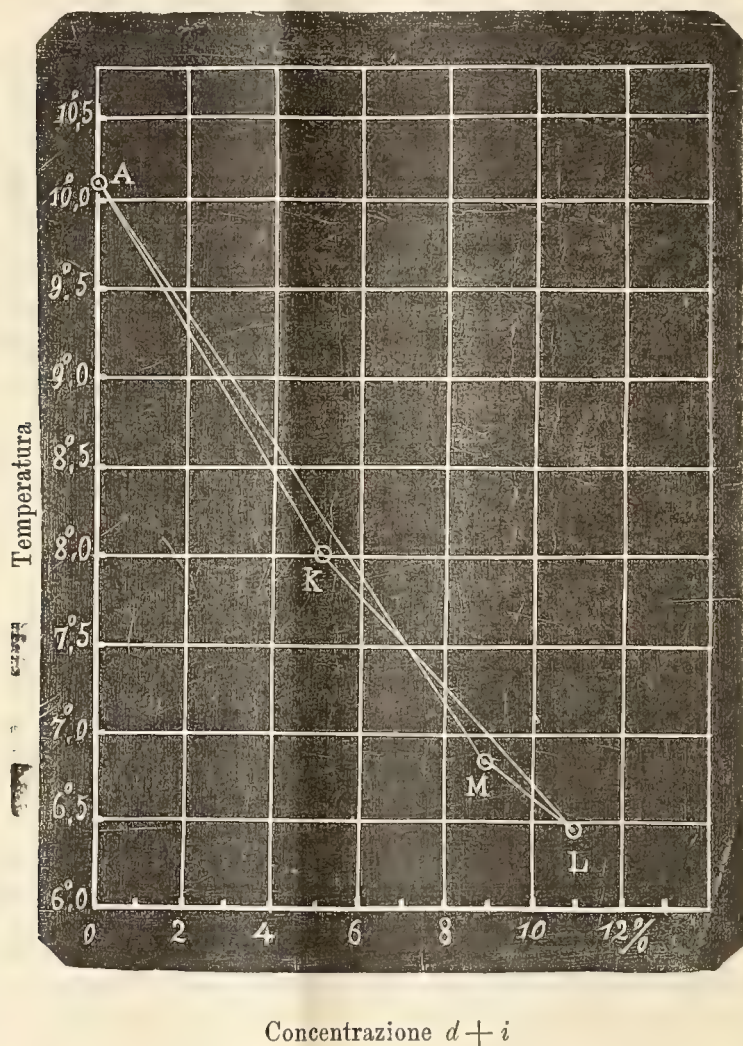



Fig. 2.

alquanto meno inclinata dell'altra ciò che starebbe ad accennare che anche in soluzioni dell'etere racemico puro sussiste una, per quanto lieve, racemizzazione. Le rette KL e ML formano poi colle precedenti un angolo abbastanza pronunciato, e quindi già dalla posizione dei punti crioidratici si può concludere all'esistenza di molecole racemiche in soluzione. Ecco ora le coordinate dei singoli punti del diagramma colle relative depressioni molecolari.

Punti	Concentrazione complessiva $d+l$	Temperatura di congelamento	Abbassamenti	Depressioni molecolari
A	0,0	10°,10	0°,00	—
K	5,1	8, 01	2, 09	107,4
M	8,9	6, 86	3, 24	95,4
L	10,8	6, 44	3, 66	88,8
		Depressione, molecolare teorica =		118,0

Naturalmente perchè dalla posizione dei punti crioidratici si possano trarre conclusioni attendibili su questo argomento, occorre che essi corrispondano a soluzioni abbastanza diluite per restare entro il limite di validità delle leggi delle soluzioni.

Nel sistema grafico ora usato i risultati miei e di Padoa vengono ora rappresentati così, che partendo da una concentrazione data di etere tartrico e cioè da un punto B (fig. 1) ed aggiungendo etere racemico gli abbassamenti successivi invece di proseguire per la retta BM seguono una curva BC che forma colla prima un angolo. Tale curva si presenta concava verso la BM corrispondentemente all' andamento sopraccennato di questi valori e cioè al diminuire dell'anomalia col crescere delle concentrazioni.

Veniamo ora alla forma della superficie di congelamente e delle relative isoterme. Torniamo alla rappresentazione grafica usata nella Nota precedente, e cioè portiamo sulle ascisse la quantità di *destro* e sulle ordinate la quantità di *levo* contenute in 100 parti di solvente ed immaginiamo nella fig. 3 portate su di un terzo asse perpendicolare al piano del disegno le temperature.

Immaginiamo due punti A e B tali che sia $OA = OB$ e cioè rappresentanti i punti di congelamento di soluzioni equimolecolari che supporremo abbastanza diluite; uniamo ora questi due punti con una retta. Tali punti si trovano manifestamente ad una stessa temperatura. Il punto C che si trova sulla bisettrice Oi rappresenta una soluzione del corpo racemico la cui concentrazione complessiva *destro* + *levo* è uguale a quella delle soluzioni A e B, perchè è la somma delle sue coordinate $CE + CF = OA = OB$; dato ora che il racemico sia completamente scisso nei componenti, anche il punto C si trova alla stessa temperatura di A e di B. Supponendo ora che anche in tutte le soluzioni miste la dissociazione fosse completa, anche tutti gli altri punti della retta ACB si troverebbero alla stessa temperatura,

poichè per qualunque di essi, p. es. D, è la somma delle coordinate DG + DH = OA = OB.

Se ciò fosse, le isoterme sarebbero rette orizzontali perpendicolari alla O*i*, e la superficie di congelamento sarebbe un piano pure perpendicolare al piano verticale generato da O*i*.

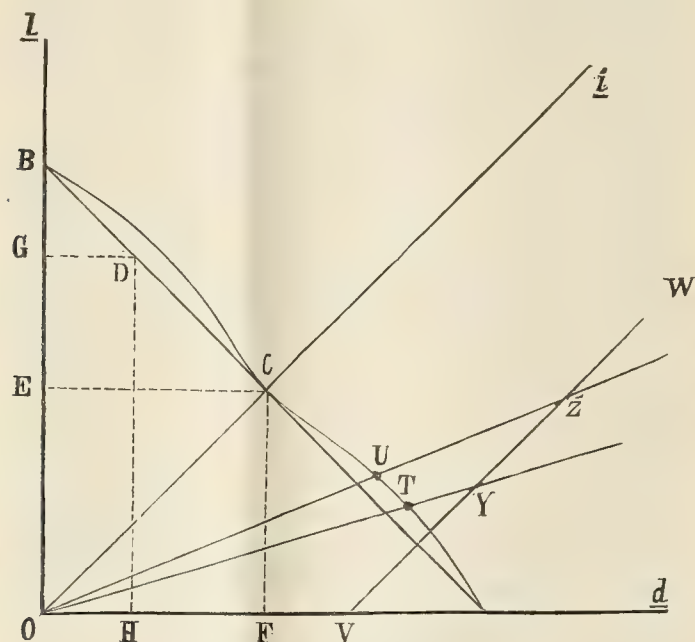



Fig. 3. (schematica)

Siccome invece fu trovato che nelle soluzioni miste si ha racemizzazione parziale e cioè abbassamenti più piccoli, ad un punto qualsiasi della retta ACB, p. es. a D, non spetterà una temperatura uguale a quella di A, di C e di B, ma bensì una temperatura superiore a quelle. L'isoterma sarà quindi evidentemente costituita da due rami di curva che passando per A, C e B siano situati a destra della retta e concavi verso di questa.

I punti singoli di questa isoterma, p. es. T e U, potrebbero determinarsi preparando un miscuglio di *destro* + *levo* in un dato rapporto e sciogliendone nel solvente quantità crescenti in modo da seguire una retta OT od OU fino ad aver una soluzione che congeli alla temperatura cercata. Tali punti possono però anche venir dedotti dalle esperienze mie e di Padoa. Noi partivamo infatti da un punto V contenente una certa quantità di *destro* ed aggiungevamo quantità crescenti di *racemico*; seguivamo così una retta VW parallela ad O*i*, determinando successivamente punti di congelamento come Y e Z. È chiaro che calcolando ora per ciascuno di detti punti la concentrazione complessiva in *destro* + *levo* e gli abbassamenti complessivi corrispondenti, si potranno calcolare per interpolazione le concentrazioni dei

punti T e U della isoterma voluta i quali si trovino sulle OY e OZ. Io ho eseguito un simile calcolo sulla serie di misure mie e di Padoa riportate in principio e ne ho dedotti alcuni punti della isoterma corrispondente a 9°.

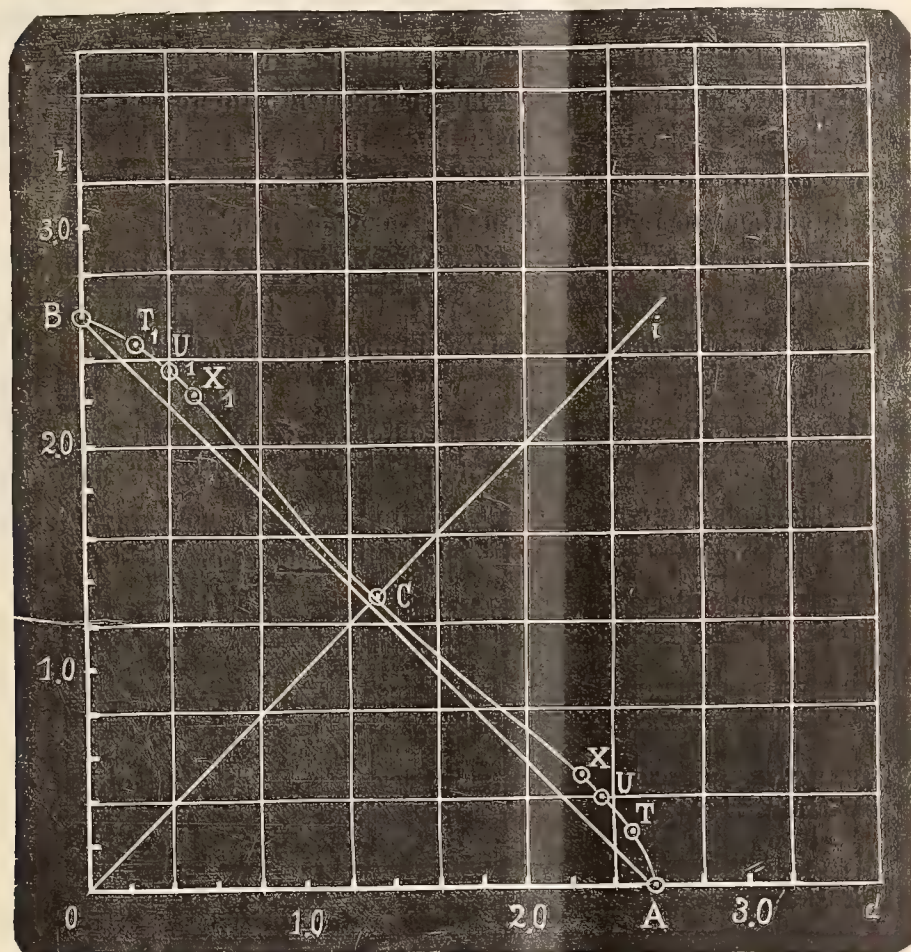



Fig. 4.

I punti C ed A (e per simmetria B) sono interpolati dalle esperienze mie e di Finzi. I dati numerici risultano dalla tabella seguente, e la forma della isoterma si vede dal diagramma fig. 4.

Punti	Concentrazioni delle soluzioni congelanti a 9°			Depressioni molecolari
	complessive	*destro*	*levo*	
A	2,596	2,596	0,000	111, —
T	2,717	2,478	0,239	106, 0
U	2,739	2,348	0,391	105,2
X	2,747	2,239	0,508	104,9
C	2,664	1,322	1,322	109, —

Colgo l'occasione per pubblicare i risultati di altre serie di misure eseguite assieme al dott. Padoa fino da due anni fa e non mai pubblicate prima.

Trovammo con esse che oltre che nei solventi già prima usati (benzolo, p.xilolo, bromuro d'etilene) l'etere diacetilracemico esiste parzialmente indissociato anche in soluzione nel difenilmetano e nella naftalina. Le esperienze con questo ultimo solvente sono specialmente interessanti perchè mostrano che la racemizzazione sussiste anche a temperature abbastanza elevate, come al punto di fusione della naftalina (80°).

Pel difenilmetano non sembrandoci sufficientemente sicura la costante $k = 67$ data da Eykman [1], la verificammo sciogliendovi il difenile e l'etere dimetilico dell' idrochinone ed ottenemmo infatti due serie di valori assai concordanti e la cui media è 71. Adoperammo quindi questo valore.

Per entrambi i solventi eseguimmo la serie di misure parallele aggiungendo etere tartrico a soluzioni che ne contenevano già una certa quantità. Ottenemmo operando in tal modo valori affatto normali, ciò che dimostra che i pesi molecolari più alti avuti coll'etere racemico sono veramente dovuti a racemizzazione e non all'essere le soluzioni troppo concentrate.

I. *Con etere tartrico.*

Concentrazione iniziale di etere tartrico	Concentrazioni successive di etere tartrico	Abbassamenti	Pesi molecolari $C_{10}H_{14}O_8 = 262$
	1. In difenilmetano ($k = 71$)		
3,385	1,075	0°,30	254
»	2,191	0, 60	259
	2. In naftalina ($k = 70$)		
3,918	0,818	0°,23	249
»	1,731	0, 46	264
»	2,724	0, 695	275

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie, IV, 501 (1889).

II. *Con etere racemico.*

Concentrazione iniziale di etere tartrico	Concentrazioni successive di etere racemico	Abbassamenti	Pesi molecolari $C_{10}H_{14}O_8 = 262$
	1. In difenilmetano ($k = 71$)		
3,339	0,994	0°,255	277
»	2,148	0 525	290
»	3,130	0, 755	294
3,323	1,595	0, 385	294
»	2,449	0, 59	294
3,274	0,871	0, 225	275
»	1,815	0, 45	294
»	2,724	0, 67	289
	2. In naftalina ($k = 70$)		
3,625	0,804	0°,185	304
»	1.672	0, 40	279
»	2,493	0, 61	286
3,968	0,840	0, 20	294
»	1,707	0, 41	291
»	2,548	0, 62	284

Accennerò infine che anche coll'etere etilico dell'acido bibromofenilpropionico racemico in presenza dell'isomero destrogiro, si hanno in soluzione in naftalina numeri che conducono ad ammettere una parziale racemizzazione.

Chimica Agraria. — *Ricerche intorno alla germinazione del Faggio* ([1]). Nota preliminare di G. SANI, presentata dal Socio G. KOERNER.

L' estendere lo studio sulla germinazione a piante perenni aventi semi ricchi in grasso, è indubbiamente di grande interesse anche per vedere se dalle sostanze di semi oleiferi, appartenenti a famiglie diverse, si verificano metamorfosi differenti durante il periodo della germinazione. È per questa ragione che ho intrapreso l' esame della germinazione del Faggio (Amentacea) in confronto dell' Olivo (Oleracea) piante entrambi a semi molto ricchi in grassi.

I semi di Faggio (faggiola) che mi sono potuto procurare, di aspetto bellissimo, hanno presentato grandi difficoltà a germinare per la loro sensibilità all' asciutto, alla troppo umidità ed alle condizioni di temperatura. Infatti le due prime porzioni di cinque chilogrammi ciascuna non germinarono affatto, la prima perchè mantenuta per tre settimane circa in ambiente secco a 20°; la seconda per avere elevata la temperatura nella camera di germinazione a 30°.

Dopo parecchî tentativi ho potuto stabilire che le condizioni migliori di temperatura per la rapida germinazione di questi semi sono presso i 15°, con una moderata umidità.

Analisi dei semi.

L' analisi dei semi di Faggio venne eseguita levando lo spermoderma, nella considerazione che esso non va a far parte delle nuove piantine.

Umidità a 100° = 21,46 %

Determinazione dei grassi.

Il grasso venne determinato nei semi secchi a 100° finamente polverizzati, estraendoli in un apparecchio Soxhlet fino ad esaurimento: gr. 14,476 di semi diedero gr. 5,5265 di estratto etereo, il che da 38,19 % di grassi. L' estratto etereo è di colore giallo paglierino, fluido normalmente, di sapore dolce e fornì un numero di iodio uguale a 108,72; il Villavecchia dà per l' olio di faggio, un numero di iodio compreso fra 104-111°.

([1]) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica Agraria del R. Istituto Superiore Agrario di Perugia.

Sostanze proteiche.

La determinazione di azoto venne eseguita col metodo Kjeldahl sopra gr. 3,193 di sostanza che richiesero cmc. 11,3 di H^2SO^4 normale, pari ad azoto gr. 0,1582 il che dà % 4,95 di azoto, pari a 30,93 % di sostanze proteiche. Verificai che nei semi non sono presenti prodotti di decomposizione degli albuminoidi.

Pentosani.

Per constatare la quantità di queste sostanze organiche venne adottato il metodo alla floroglucina del Cuncler; gr. 3,23 di semi secchi fornirono gr. 0,1176 di floroglucide pari a gr. 0,063 di pentosani che riferiti a 100 gr. di sostanza secca dà gr. 1,95 pentosani.

Sostanze saccarificabili con H^2SO^4 al 5 %.

Per azione di una prolungata ebollizione con H^2SO^4 al 5 % ebbi da gr. 3,22 di polveri di semi secchi a 100° un liquido che neutralizzato e defecato opportunamente mi fornì gr. 0,360 di rame pari a gr. 0,10 di destrosio, il che riferito a 100 dà 5,90 % di destrosio.

Dal complesso di queste determinazioni si vede come la composizione dei semi di faggio si scosta assai da quella dei semi di olivo, specialmente sulla quantità di sostanze proteiche e di sostanze saccarificabili [1].

Ricerche sulle piantine di faggio eziolate.

I semi di faggio vennero posti a germinare sopra sabbia leggermente inumidita entro casse poste nella camera di germinazione, mantenuta allo scuro alla temperatura di 15°; dopo pochi giorni cominciarono a germinare ed appena le piantine ebbero aperte le foglioline, vennero raccolte e vi si determinò l'umidità a 100° che risultò di gr. 82,23 %, per cui la sostanza secca è + 17,77 %.

Determinazione del grasso.

Ritenendo che la determinazione del grasso dovesse avere una grande importanza, venne eseguita in due periodi vegetativi successivi, cioè sulle piantine appena germinate prendendo di queste secche a 100° gr. 2,9975 ed

[1] Rend. Acc. dei Lincei, vol. IX, 1° sem. 1900, fasc. 2°.

estraendoli con etere in apparecchio Soxhlet fino ad esaurimento, si ottenne un residuo di gr. 0,1885, il che dà 6,28 % di estratto etereo (prima determinazione, 25 maggio 1904); la seconda determinazione venne fatta il 3 giugno 1904, prendendo gr. 2,1558 di germogli essicati a 100°, estraendoli pure con etere e questa diede gr. 0,1172 di grasso, il che dà 5,43 %, questa diminuizione dimostra che continua la utilizzazione dei grassi durante il primo stadio di vita di queste piante. Ma ciò che ha, a mio parere, maggiore importanza, è la natura del grasso estratto dai germogli; esso contrariamente a quello dei semi ha consistenza pressochè solida e fornisce un numero di iodio molto basso, cioè uguale a 57,47, mentre l' olio dei semi di faggio da un numero di iodio uguale a 108,72, la qualcosa rende probabile che fra i gliceridi contenuti nei semi come riserva, vengano prima utilizzati nel germogliamento quelli ad acidi non saturi, perchè più facilmente scindibili.

Il grasso non contiene che una traccia di insaponificabili, tanto che per vedere se era presente una fitosterina, mi convenne di estrarre con etere un rilevante peso di germogli e dopo saponificazione del residuo con KOH alcoolica ed estrazione con etere, mi fu possibile sull' estratto etereo avere la reazione del Salkowscki.

Determinazione delle sostanze azotate.

Venne dapprima stabilita la quantità totale di azoto contenuta nei germogli determinandolo col metodo Kjeldahl sopra gr. 1,269 che richiesero cmc. 4,6 di H^2SO^4 normale pari a gr. 0,0644 di azoto, per cui si calcola azoto totale % 5,12, quantità pressocchè uguale a quella contenuta nei semi. Senonchè nei germogli è facile vedere la presenza di prodotti di scomposizione di albuminoidi, pelchè credetti opportuno stabilire in che rapporto essi stanno agli albuminoidi veri: gr. 1,1223 di sostanza trattati col metodo Stutzer fornirono un residuo insolubile nel quale venne determinato l' azoto col solito metodo ed occorsero cmc. 2,1 di H^2SO^4 normale pari ad azoto gr. 0,0294 e per % 2,62; sicchè l' azoto dei prodotti di scomposizione degli albuminoidi è rappresentato nei germogli per 2,50 %, quasi per la metà del totale.

Questo fatto comune nelle piante di cui si è studiata la germinazione all' oscurità dal Schultze, dal Menozzi non pare verificarsi invece per l' olivo ove la migrazione delle sostanze proteiche dal seme alla piantina deve avvenire passando per sostanze ancora molto complesse, perchè a me non fu possibile finora afferrare la presenza di amminoacidi.

Idrati di carbonio.

Questo gruppo di sostanze organiche venne preso in esame per una preliminare divisione quantitativa dei principali rappresentanti; infatti prove

dirette a vedere se nei germogli esistevano zuccheri riduttori come tali diedero risposta affermativa; perciò gr. 2,1558 di germogli secchi a 100° esauriti con acqua riportato il liquido a 250 cmc. previa defecazione di questa si prelevarono 100 cm. che fornirono gr. 0,0425 di rame che valutati per destrosio dà gr. 0,02215 e per 100 di sostanza si calcola gr. 2,57 di destrosio. D'altra parte una nuova porzione di un grammo di germogli venne esaurita con acqua e l'estratto acquoso sottoposto all'idrolisi con acido cloridrico diluito e dopo neutralizzato e defecato fornì gr. 0,164 di rame pari a gr. 0,0838 di destrosio e per cento grammi di germogli gr. 8,38. — La quantità relativamente grande di uno zucchero idrolizzabile, mentre si constata contemporaneamente nelle piantine di faggio una forte tendenza a lignificarsi con rapidità, fa pensare che si tratti di saccarosio, che forse sarà l'intermediario alla formazione del ligno-cellulosio e ciò in armonia alle esperienze del Brown e del Morris (I. Chem. Soc. 1893) intorno alla formazione del cellulosio nelle piante. Sapendo che sintomo della formazione del ligno-cellulosio è la comparsa di metossili — OCH^3 — nella molecola del composto che va generandosi, mi parve interessante la determinazione della quantità di metossili fino dai primi periodi di vita di queste piantine. — Infatti in germogli raccolti dopo pochi giorni dallo sbocciamento ed essiccati a 100°, determinai col metodo Zeisel la quantità di metossili in un grammo di prodotto, che mi fornì gr. 0,0885 di ioduro d'argento, pari a gr. 0,0116 di ossimetili e per 100 parti gr. 1,16 di OCH^3.

In questo periodo di vita delle piantine si riscontra già una quantità rilevante di materiale resistente all'idrolisi con H^2SO^4 e con KOH al 5 $^0/_0$; infatti gr. 1 di sostanza secca lasciarono cimentati da questi liquidi un residuo di gr. 0,1435, il che dà per 100 — 14,35 di cellulosio greggio; si vede paralellamente la formazione di una buona quantità di materiali atti a dare furfurolo, tanto che una determinazione di pentosani ne dimostrò presenti oltre il doppio di quelli che si incontrano nei semi: da gr. 1,3246 di germogli si ebbero gr. 0,1082 di floroglucide pari a gr. 0,058 di pentosani e per $^0/_0$ di sostanza 4,37.

Ulteriori, più particolareggiate ricerche, specialmente sugli idrati di carbonio dei germogli di faggio avrò l'onore di comunicare prossimamente a questa illustre Accademia.

Chimica. — *Sui composti solfocianici del palladio* [1]. Nota di Italo Bellucci, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

Per la limitatissima stabilità dei composti di tipo tetravalente, il palladio si discosta notevolmente dal suo omologo, il platino. Ben pochi sono infatti, a confronto del platino, i composti fin qui conosciuti, sia semplici che complessi, del palladio tetravalente. Così, mentre per il platino tetravalente sono stati caratterizzati tutti i composti alogenati semplici ($PtCl^4$, $PtBr^4$, PtI^4) e complessi ($PtCl^6X^2$, $PtBr^6X^2$, PtI^6X^2) non si conoscono tra i composti corrispondenti del palladio altro che alcuni cloropalladati $PdCl^6X^2$ (il biossido di palladio trattato con acido cloridrico svolge cloro). Parimenti i composti ammoniacali del palladio, sia riferibili al palladoammonio che al palladodiammonio, appartengono tutti al tipo PdX^2, a differenza di quello che avviene per il platino di cui sono ben numerosi i composti ammoniacali riferibili al tipo PtX^4.

Inoltre se per il platino non si hanno cianuri, ossalati e nitriti complessi puri di tipo tetravalente, i relativi composti di tipo bivalente hanno una marcata tendenza a sommare una molecola di alogeno per addivenire a complessi misti del platino tetravalente:

$$Pt(CN)^4X^2 \longrightarrow Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{(CN)^4}{Al^2}X^2$$

$$Pt(C^2O^4)^2X^2 \longrightarrow Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{(C^2O^4)^2}{Al^2}X^2$$

$$Pt(NO^2)^4X^2 \longrightarrow Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{(NO^2)^4}{Al^2}X^2$$

proprietà addittiva che non è stata finora riscontrata nei palladocianuri, palladoossalati e palladonitriti, per quanto anche per il palladio sieno stati trovati sali complessi ad anione misto, appartenenti però sempre al tipo bivalente (così ad es.: il sale $Pd\genfrac{}{}{0pt}{}{(NO^2)^2}{Cl^2}K^2$ descritto da Vèzes [2] ed il sale $Pd\genfrac{}{}{0pt}{}{(C^2O^4)}{(NO^2)^2}K^2$ descritto da Rosenheim ed Itzig) [3].

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.
[2] Compt. Rend. *115*, 111.
[3] Zeitschr. anorg Chemie, *23*, 28.

Tra i composti complessi puri derivati dal platino tetravalente, oltre gli alogenoplatinati su menzionati, trovansi anche i platisolfocianati $Pt(SCN)^6X^2$, sali splendidi, di notevole stabilità, scoperti da Buckton (1) fin dal 1854.

Pochissimo o nulla si conosce al contrario circa i solfocianuri del palladio, sia semplici che complessi.

Si presentava di un certo interesse quindi lo studio dei composti solfocianici del palladio, sia in riguardo ai palladosolfocianati non ancora noti, sia anche per esperimentare se il gruppo $(SCN)'$, che dà generalmente complessi più stabili di quello che gli alogeni, fosse capace di formare anche per il palladio, come li forma per il platino, solfocianuri complessi di tipo tetravalente $Pd(SCN)^6X^2$, per poter così affermare con nuovi composti la tendenza tanto limitata del palladio a funzionare da elemento tetravalente.

Io ho eseguito in proposito delle ricerche con le quali ho potuto anzitutto identificare anche per il palladio bivalente composti perfettamente paragonabili ai platosolfocianati $Pt(SCN)^4X^2$. Sono giunto poi con tali ricerche alla conclusione che, a differenza del platino, non esistono, o sono instabilissimi, nemmeno i composti solfocianici riferibili al palladio tetravalente. Tutte le varie maniere infatti da me sperimentate per ottenere i palladisolfocianati, maniere che succintamente verranno esposte più oltre in questa Nota, mi hanno sempre condotto alla formazione dei palladosolfocianati.

Espongo nella presente Nota i risultati di queste mie ricerche.

Parte storica.

Nell'anno 1867 Croft (2) in una Memoria sui composti del palladio, dopo di aver parlato di alcuni composti palladoammonici (tra cui il solfocianuro $[Pd(NH^3)^2(SCN)^2]$), accenna ad un solfocianuro di palladio e potassio. Egli descrive con brevissimi cenni questo sale e conclude col dire che dalle poche analisi che egli potè fare su esso, sembra che la composizione di questo sale sia identica a quella del corrispondente composto del platino; non riporta però in proposito analisi, nè dà alcuna formola.

Nell'anno 1875 S. Kern (3) in una breve Nota di indole analitica avverte che in presenza di solfocianuri i sali palladosi (cloruro, nitrato) non dànno la reazione caratteristica dello joduro palladoso per la possibile formazione secondo l'Autore di un solfocianuro di palladio solubile.

Son queste le uniche notizie che si hanno fino ad oggi intorno ai solfocianuri del palladio.

(1) Annalen der Pharmacie, *92*, 285.
(2) Chemical News, *16*, 53.
(3) Chemical News, *32*, 242.

Parte sperimentale.

I. *Solfocianuri del palladio bivalente.*

Solfocianuro palladoso Pd(SCN)^2. — Si ottiene nel miglior modo aggiungendo a temperatura ordinaria ad una soluzione di cloropalladito potassico Pd Cl^4 K^2 una soluzione di solfocianuro potassico, nei rapporti di una molecola del primo sale per due del secondo. La soluzione del cloropalladito si decolora e si ottiene precipitato il solfocianuro come sostanza amorfa, in fiocchi rosso-marrone, che può meglio farsi deporre su bagnomaria.

Fornì all'analisi (1) i seguenti risultati:

I. Sost. gram. 0,3722 ⟶ gram. 0,1762 Pd
II. " " 0,4119 ⟶ " 0,1956 "
III. " " 0,3303 ⟶ " 0,6981 SO^{4}Ba
IV. " " 0,2866 ⟶ " 0,6066 "

Per 100 p. di sost. si ha:

	Trovato				Calcolato
	I.	II.	III.	IV.	per Pd(SCN)^2
Pd	47,38	47,50	—	—	47,71
S	—	—	29,07	29,11	28,86

Il solfocianuro palladoso si scioglie con grande facilità, specialmente se ancora umido, in una soluzione di solfocianuro potassico, comunicando alla soluzione un colore rosso-sangue intenso e fornendo il:

Palladosolfocianuro potassico Pd(SCN)^4 K^2 che però si ottiene nel miglior modo, agendo su una soluzione di cloropalladito potassico con una di solfocianuro potassico, nel rapporto di una molecola del primo per quattro dell'ultimo. La reazione si effettua anche a temp. ordinaria; la soluzione assume il colore rosso intenso caratteristico di questi composti solfocianici.

Si porta a secco su b. m., si esaurisce il residuo con alcool etilico che lascia indisciolto il cloruro potassico; si evapora nuovamente a secco la soluzione alcoolica del palladosolfocianuro e si fa poi ricristallizzare quest'ultimo dall'acqua. Si ottiene così in bei cristalli aghiformi, rosso rubino, i quali col calore prima fondono e poi si decompongono.

I. Sost. gram. 0,4982 ⟶ gram. 0,3366 Pd + SO^{4}K^2 ⟶ gram. 0,1440 Pd
II. " " 0,3180 ⟶ " 0,2150 " ⟶ " 0,0798 "
III. " " 0,4694 ⟶ " 0,3183 " ⟶ " 0,1986 SO^{4}K^2
IV. " " 0,2100 ⟶ " 0,4730 SO^{4}Ba

(1) Le determinazioni del palladio vennero eseguite allo stato di metallo; il metallo ridotto si arroventava in corrente di idrogeno e si lasciava raffreddare in corr. di CO^2.

	Trovato I.	II.	III.	IV.	Calcolato per $Pd(SCN)^4K^2$
$Pd + SO^4K^2$	67,57	67,64	67,81	—	67,28
Pd	24,88	25,10	—	—	25,44
K	—	—	19,00	—	18,79
S	—	—	—	30,99	30,79

Il palladosolfocianuro potassico $Pd(SCN)^4K^2$, così ottenuto, corrisponde perfettamente al platosolfocianuro potassico $Pt(SCN)^4K^2$ che si ha, come è noto, facilmente ed in modo identico per azione di solfocianuro potassico sul cloroplatinito potassico $PtCl^4K^2$. La soluzione del palladosolfocianuro di potassio trattata con acidi forti (HCl, HNO^3) lascia precipitare abbondantemente il solfocianuro palladoso e giunge anche a decolorarsi completamente.

Il palladosolfocianuro di potassio è da riguardarsi, a simiglianza del platosolfocianuro, come un vero sale complesso. Questo appare anzitutto dai valori che si ricavan per Δ $(= \mu_{1024} - \mu_{32})$ dalle determinazioni di conducibilità elettrica delle soluzioni diluite di questi due rodanati. Ho perciò determinato la conducibilità equivalente tanto di una soluzione di $Pd(SCN)^4K^2$ che di $Pt(SCN)^4K^2$ (preparato quest'ultimo per azione di solfocianuro potassico sul cloroplatinito potassico) a partire dalla diluizione $v = 32$ litri a giungere a quella $v = 1024$ litri. I valori μ delle conducibilità trovansi qui sotto espressi in unità Siemens (temp. del termostato $= 25°$ C.):

v	$^1/_2\, Pd(SCN)^4K^2$ μ	$^1/_2\, Pt(SCN)^4K^2$ μ
32	113,8	103,2
64	117,4	107,6
128	122	111,8
256	126,5	116
512	130,5	118,7
1024	134,7	122,5
	$\Delta = 20,9$ $\mu\infty = 139,7$;	$\Delta = 19,3$ $\mu\infty = 127,5$

A lato dei valori di Δ trovansi calcolati i valori limiti di conducibilità $\mu\infty$ dedotti per le soluzioni di questi due rodanati complessi dai valori di μ_{1024}, secondo le indicazioni date da Bredig [1]. Detraendo dai due valori di $\mu\infty$ la velocità di migrazione del ione K $(= 70,6)$, si deducono le seguenti velocità di migrazione per i due anioni:

$$[Pd(SCN)^4]'' = (139,7 - 70,6) = 69,1$$
$$[Pt(SCN)^4]'' = (127,5 - 70,6) = 56,9$$

(1) Zeitschr. physik. Chemie, *13*, 198, 1894.

valori che non si discostano molto da quello (= 53,4 (in Ohm)) trovato da Walden (1) per l'anione $[Pt(SCN)^6]''$.

La natura complessa del palladosolfocianuro di potassio ci vien del resto dimostrata dalla facoltà che ha esso di dare nettamente doppi scambî con le soluzioni saline di metalli pesanti. È in tal modo che ho preparato il:

Palladosolfocianuro d'argento $Pd(SCN)^4 Ag^2$, sale amorfo, insolubile, color carnicino, che si ottiene aggiungendo ad una soluzione acquosa di palladosolfocianuro potassico una soluzione di nitrato d'argento. La soluzione del sale potassico si decolora così completamente, specie se si fa raggrumare il precipitato in seno al liquido su bagno maria.

I. Sost. gr. 0,3692 ⟶ gr. 0,2127 $Pd + Ag^2$ ⟶ 0,1930 Cl Ag
II. » » 0,4115 ⟶ » 0,2378 » » ⟶ 0,2149 »
III. » » 0,2026 ⟶ » 0,3472 SO^4Ba.

	Trovato			Calcolato
	I.	II.	III.	per $Pd(SCN)^4 Ag^2$
$Pd + Ag^2$	57,61	57,80	—	58,06
Ag	39,34	39,31	—	38,94
S	—	—	23,57	23,13

Palladosolfocianuro di bario $Pd(SCN)^4 Ba$. — Si preparò dal sale potassico messo in reazione con la quantità calcolata di cloruro di bario, portando a secco e riprendendo poi con alcool nel modo seguito per la preparazione del sale di potassio. È un sale solubilissimo in acqua e che così si ottiene in massa solida cristallina:

I. Sost. gr. 0,4718 ⟶ gr. 0,1087 Pd
II. » » 0,4415 ⟶ » 0,0998 »
III. » » 0,3421 ⟶ » 0,1698 $Ba SO^4$
IV. » » 0,1996 ⟶ » 0,3966 »

	Trovato				Calcolato
	I.	II.	III.	IV.	per $Pd(SCN)^4 Ba$
Pd	23,03	22,60	—	—	22,28
Ba	—	—	29,18	—	28,88
S	—	—	—	27,33	26,94

Acido palladosolfocianidrico $(Pd(SCN)^4 H^2$. — Si tentò di prepararlo sciogliendo il solfocianuro palladoso in acido solfocianico (2), fino a rifiuto.

(1) Zeitschr. anorg. Chemie, *23*, 375.

(2) La soluzione acquosa di questo acido venne agevolmente preparata per azione di acido solfidrico sul solfocianuro mercurico, con le norme indicate in proposito da Rosenheim e Cohn (Zeitschr. anorg. Chemie, *27*, 288).

La soluzione però concentrata su b. m. od anche a temperatura ordinaria nel vuoto secco, giunta ad una certa concentrazione si decompone precipitando nuovamente il solfocianuro palladoso. Egualmente si comporta la soluzione dell'acido liberato da una soluzione a titolo noto di palladosolfocianuro di bario con quantità calcolata di acido solforico. Questa decomponibilità dell'acido palladosolfocianidrico concorda con quella dell'acido platosolfocianidrico che non è stato neppur esso potuto isolare.

II. *Solfocianuri del palladio tetravalente.*

Espongo qui brevemente i tentativi eseguiti per ottenere i palladisolfocianati $Pd(SCN)^6 X^2$.

I. Il punto di partenza più conveniente per ottenere questi sali, a simiglianza dei platisolfocianati, sembrerebbe essere il cloropalladato potassico $Pd Cl^6 K^2$, senonchè questo sale non vi si presta per la nota dissociazione cui va soggetto in soluzione acquosa ed il co eguente passaggio a cloropalladito $Pd Cl^4 K^2$.

Si pose tuttavia in reazione una quantità nota di cloropalladato potassico (una mol.) con una quantità di solfocianuro potassico, poco superiore alla teorica (6 mol.), raffreddando con ghiaccio e mantenendo le soluzioni il più possibilmente concentrate. La reazione avviene a reddo; l'acqua assume subito un bel colore rosso, ed agitando il cloropalladato scomparisce completamente. Dalla soluzione comincian già a temperatura ordinaria a svolgersi forti odori di prodotti solfocianici: se ne separa solfocianuro palladoso in quantità sempre crescente ed infine dal liquido concentrato nel vuoto secco cristallizza, con pessimo rendimento, il palladosolfocianuro $Pd(SCN)^4 K^2$.

La reazione tra il cloropalladato ed il solfocianuro potassico non si effettua in ambiente alcoolico. Non è quindi possibile dal cloropalladato giungere ai palladisolfocianati.

II. Altra via da seguirsi era di sciogliere il biossido di palladio o meglio un idrato di biossido di palladio in acido solfocianico in presenza di solfocianuro potassico. Ben poche notizie e nessun dato sicuro si hanno però circa gli idrati di biossido di palladio, intorno ai quali è necessario che mi soffermi brevemente.

Esistono intorno agli idrati di $Pd O^2$ vaghe indicazioni di Berzelius (1), di Fischer (2), di Woehler (3) e di Mailfert (4), i quali ottennero, con metodi molto differenti, degli idrati di $Pd O^2$ dei quali non dettero però analisi, nè

(1) Ann. de chim. et phys. [2] *40*, 81 (1829).
(2) Pogg. Ann. *74*, 123 (1844).
(3) Ann. Chem. Pharm. *146*, 263, 375 (1868).
(4) Compt. Rend. *94*, 860, 1186 (1882).

tanto meno formole, limitandosi a caratterizzarli dal solo fatto che con acido cloridrico svolgevano cloro.

Io ho sciolto a temperatura ordinaria una certa quantità di cloropalladato potassico in una soluzione al 10 °/₀ di idrato potassico. Agitando il cloropalladato passa completamente in soluzione e si finisce così con l'avere un liquido colorito in giallo-rossastro più o meno carico, un poco opalescente.

Da questa soluzione filtrata, raffreddando con ghiaccio, per neutralizzazione con acido acetico diluito ho precipitato una polvere fioccosa color ruggine simile all'idrato ferrico. Questa sostanza, ben lavata per decantazione con acqua a temperatura ordinaria, raccolta su filtro, venne seccata su cloruro di calcio fino a costanza di peso. Allo stato di secchezza assume un colorito marrone, molto scuro, quasi nerastro. Contiene acqua; si scioglie in acido cloridrico svolgendo cloro, specie per riscaldamento; dalla soluzione cloridrica il cloruro potassico precipita il cloropalladato potassico $Pd Cl^6 K^2$.

All'analisi fornì i seguenti risultati [1]:

I.	Sost.	gram.	0,3717	⟶	gram.	0,2274 Pd		
II.	"	"	0,5166	⟶	"	0,3152 "		
III.	"	"	0,4984	⟶	"	0,3054 "	⟶	0,1004 H^2O
IV.	"	"	0,7100	⟶	"	0,1426 H^2O		

	Trovato				Calcolato
	I	II	III	IV	per $Pd(OH)^4$
Pd	61,17	61,63	61,27	—	60,92
H^2O (180°-200°)	—	—	20,12	20,08	20,69

L'idrato analizzato corrisponde perciò alla formula $Pd(OH)^4$, vale a dire rappresenta l'*idrato palladico*, finora non conosciuto.

Allo stato umido questo idrato si scioglie facilmente in una soluzione (al 10 °/₀ circa) di acido solfocianico. Dalla soluzione limpida cui fu aggiunto un po' di solfocianuro potassico, si svolgevano però anche a temperatura ordinaria odori di prodotti solfocianici. La soluzione stessa abbandonata nel vuoto su potassa si intorbidò; dall'ultimo filtrato cristallizzò il sale $Pd(SCN)^4K^2$.

III. Rimaneva da eseguire ancora un altro tentativo. Agendo [2] con bromo in quantità calcolata sulla soluzione raffreddata del platosolfocianuro potassico, $Pt(SCN)^4 K^2$, questo viene trasformato in platisolfocianato $Pt(SCN)^6 K^2$:

[1] Il residuo del palladio metallico venne pesato per controllo dopo essere stato lisciviato con acqua per asportare le piccole inevitabili tracce di alcali rimaste aderenti all'idrato malgrado i numerosi lavaggi. Inoltre venne dosato il palladio anche nel biossido disidratato e fu trovato concordante con la formola $Pd O^2$.

[2] Miolati e Bellucci, Gazz. Chim. Ital. *30*, (2) 5 (1901).

$$2\,Pt(SCN)^4 K^2 + Br^2 = Pt(SCN)^6 K^2 + Pt(SCN)^2 + 2\,BrK$$

vale a dire si passa dalla serie platinosa alla platinica.

In eguali condizioni io ho fatto agire in quantità calcolata il bromo su una soluzione concentrata di palladosolfocianuro potassico $Pd(SCN)^4 K^2$. A temperatura ordinaria non avviene alcuna alterazione nella soluzione di questo sale ed essa si mantiene limpida. Abbandonata nel vuoto secco si decompone in parte: precipita solfocianuro palladoso e ricristallizza poi il palladosolfocianuro. Evaporata col calore, giunta ad una certa concentrazione, il rodanosale si scompone completamente con precipitazione di solfocianuro palladoso.

Il palladosolfocianuro di potassio si discosta perciò notevolmente a questo riguardo dal comportamento del platosolfocianuro.

Si riafferma adunque con la nessuna stabilità dei palladisolfocianati, la grande e generale tendenza del palladio alle forme bivalenti.

I palladosolfocianati da me descritti $Pd(SCN)^4 X^2$ trovano perfetto riscontro oltre che nei platosolfocianati, anche in alcuni solfocianuri dell'altro metallo omologo, vale a dire del nichel. I solfocianuri del nichel, scoperti qualche anno fa da Rosenheim e Cohn (1), secondo le ricerche di questi due Autori, volendo conservare la distinzione finora accettata di sali doppi e sali complessi, vanno però ascritti nettamente alla classe dei sali doppi, $(Ni(SCN)^2, 2\,SCNK)$ a differenza di quelli del platino e palladio (ed in contrasto anche con i cobaltosolfocianuri $Co(SCN)^4 X^2$ che secondo le ricerche di questi stessi due autori vanno considerati come veri sali complessi).

I palladosolfocianati appartengono del resto al tipo $(AX^4)M^2$ che è il più frequente tra i varî tipi fin qui noti di rodanosali: $[(AX^3)M; (AX^4)M^2; (AX^6)M^4)]$ derivati dai metalli bivalenti. Dopo la loro identificazione non restano così sconosciuti per i metalli bivalenti altro che i rodanosali del Cu'', Mo'', Ir''.

Per la non stabilità poi dei palladisolfocianati rimangono tuttora i platisolfocianati $Pt(SCN)^6 X^2$ a rappresentare gli unici rodanosali di tipo puro che si conoscano per i metalli tetravalenti ed anche di valenza superiore, per i quali ultimi (Ti^{IV}, Vd^{IV}, Mo^{V}, W^{V}, Ur^{VI}), non son noti, nelle forme limiti di combinazione, altro che ossirodanati.

(1) Zeitschr. anorg. Chemie, *27*, 292.

Geologia applicata. — *Sulle condizioni sfavorevoli per i pozzi artesiani tra Roma ed i Colli Laziali.* Nota di G. de Angelis d'Ossat, presentata dal Socio T. Taramelli.

Mi sono proposto di riconoscere la possibilità di riuscita di un foro artesiano nella regione — ad Est di Roma — compresa dalle falde del Vulcano Laziale, dalle due vie Collatina ed Ardeatina ed a monte delle tenute della Cervelletta e di Cecchignola (fig. 1). Questa zona, — intesa con confini meno rigorosamente determinati — presentando una vera unità geologica, permette allo studioso di poter formulare una risposta categorica al problema propostosi. Ciò dimostra ancora una volta che la geologia non è avara di reali ed economici vantaggi.

Fortunatamente l'area presa in esame è geologicamente conosciuta e formò oggetto pure di ricerche idrografiche. Riuscirei inutilmente prolisso se mi accingessi a sciorinare la locale bibliografia, invece ad essa farò appello per attingervi quanto mi sarà strettamente necessario. Ora, a titolo di lode, ricorderò i nomi di coloro che maggiormente illustrarono il campo delle presenti ricerche e cioè: Ponzi, Strüver, Meli, Verri, Portis, Zoppi, De Marchi, Sabatini, Perrone, Clerici ecc. e specialmente segnalo il Verri, come quegli che per il primo riconobbe l'ordine costante degli strati che si sovrappongono nella stessa regione. Per tale ragione si potrà parlare di questa zona, di natura eminentemente vulcanica, come essa fosse costituita da rocce sedimentarie marine di notevolissima regolarità. È naturale che il mio studio si riferisca esclusivamente agli strati nei quali può penetrare ed indagare l'occhio del geologo.

Perchè una falda acquifera sia artesiana è necessario che si verifichino alcune principali condizioni geologiche, stratigrafiche ed idrauliche. Passo in rassegna, con uno studio geologico e topografico, le condizioni stesse per riconoscere se si verificano nella nostra zona.

I. Condizione geologica. *Il terreno deve essere formato da strati a bacino e quindi l'affioramento dei diversi elementi è in curve concentriche* [1].

Naturalmente fra gli strati attraversati almeno uno deve essere impermeabile e la disposizione a bacino non è necessaria che sia intera.

[1] Non credo sia il caso d'impegnarmi nella discussione che presentemente si agita fra Ientzsch, Pantanelli da una parte e Stapff, Herzberg, Stella dall'altra. (*Sulla presunta influenza della pressione degli strati nella salienza delle acque artesiane.* Stella, 1904).

6. Lava.
5. Pozzolanelle
4. Tufo litoide.
3. Pozz.ne grigie.
2. Tufo giallo..
1 Pozz.ne Rosse.
P. Pozzo.
N
Scala Carta 1:100 000.
Altezze 1:2000.
Via Casilina
Via Tuscolana
Via Anagnina
Via Latina
Appia Antica
Via Appia Nuova
Torre Nova
Tor Pignattara
Cento Celle
Tor Sapienza
Tor Vergata
Tor di Mezzavia
Ten.ta Cornacchiole
Castel di Leva
Tor Carbone
Tellene
Ardeatina
Muracci
Tor Angela
Tor di Bella Monaca
Quarto Mole
Stazne di Ciampino
Capannelle
la Pignola
Torricola

Fig. 1.

È quindi indispensabile la conoscenza geologica della regione. Indagherò la struttura geologica studiando specialmente le sezioni che più profondamente incidono il terreno e specialmente quelle che lo circoscrivono.

Vicino alla linea AB (fig. 1) sono conosciute molte sezioni geologiche, ma tra queste deve specialmente essere ricordata quella stabilita con i materiali estratti con la trivellazione a Capo di Bove. Essa fu eseguita alla batteria Appia Antica nel 1884 ed i materiali furono studiati dal Perreau, dal Ponzi, dal Verri, dal Clerici, dal Portis e dal Sabatini. In seguito riferirò i risultati stratigrafici, ora ricordo che l'acqua venne segnalata in due livelli distinti, a 42,12 m. ed a 83,30 m. dal suolo. Il primo in rapporto del tufo giallo ed il secondo delle marne. Il pozzo non sortì l'effetto desiderato. Note sono altresì la importante sezione ai Cessati Spiriti, ora solo in parte visibile, quella della Valle della Caffarella, come l'altra del Tavolato ecc. Alle citate sezioni ne aggiungo un'altra, la quale, quantunque vicinissima a quella dei Cessati Spiriti, per essere presentemente aperta e completa e per raggiungere un velo acquifero, merita certamente di essere ricordata (fig. 2).

Nella Tenuta Corva, presso la via che dai Cessati Spiriti conduce a Porta Latina, prima di arrivare al Casale della Caffarella, ai fianchi di un poggetto coronato da ruderi, sono aperte parecchie cave di pozzolana grigia e rossa. Il versante ad occidente presenta la seguente successione:

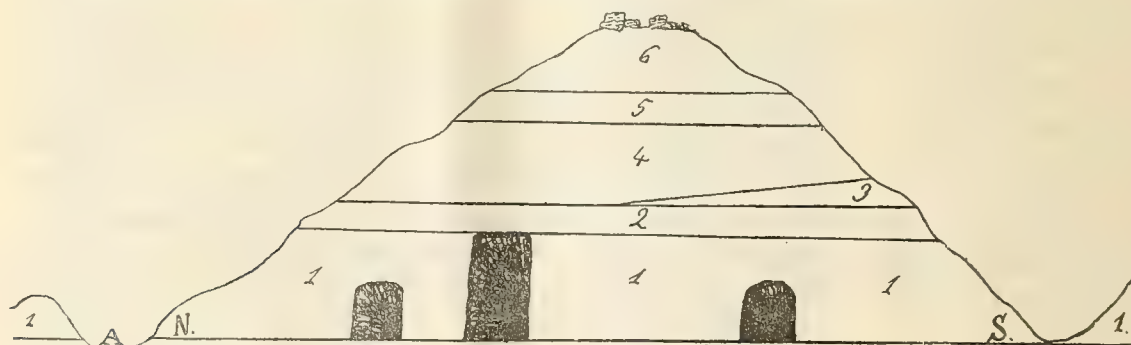



Fig. 2. — Lunghezze, 1 : 1000. Altezze 1 : 500. N-S c. m. 30 s/m.

N. 6. Tufo litoide da costruzione, alterato, m. 3. — 5. Tufo terroso, m. 1,20. — 4. Pozzolane grigie (*nere*), m. 4,50. — 3. Tufo terroso. — 2. Tufo giallo, breccioide, sfaldabile (Conglomerato giallo. Clerici), m. 1,50. — 1. Pozzolane rosse, m. 6. — A. Velo acquifero.

Tenendo conto della costante successione degli stessi strati in tutte le sezioni, si può ricostruire una sezione schematica generale della regione secondo il lato AB, come ho fatto nella fig. 1, sottoponendo a Capo di Bove anche quanto ci ha fatto conoscere la trivella, senza entrare in inutili digressioni sul valore del materiale estratto.

Lunghesso il lato BC, verso il Nord, si hanno molte sezioni geologiche ed a queste potrei accompagnare quelle rilevate lungo i fossi di Tor Agnola, di Bella Monaca, di Tre Teste, ma le tralascio per brevità e perchè poco profonde e simili fra loro. Riporterò invece la sezione lungo il fosso di Ponte di Nona (fig. 3), risalendolo dalla Via Collatina, come la meno conosciuta e più profonda. Partendo dalla Stazione di Salone e più precisamente dal piano, dal quale spiccia l'Acqua Vergine (m. 24 $^{s}/_{m}$), se si rimonta il fosso, s'incontrano le pozzolane grigie, prima coronate da sottile strato di tufo litoide,

Ponte, Via Collatina. *Fosso Ponte di Nona.* Ponte di Nona.

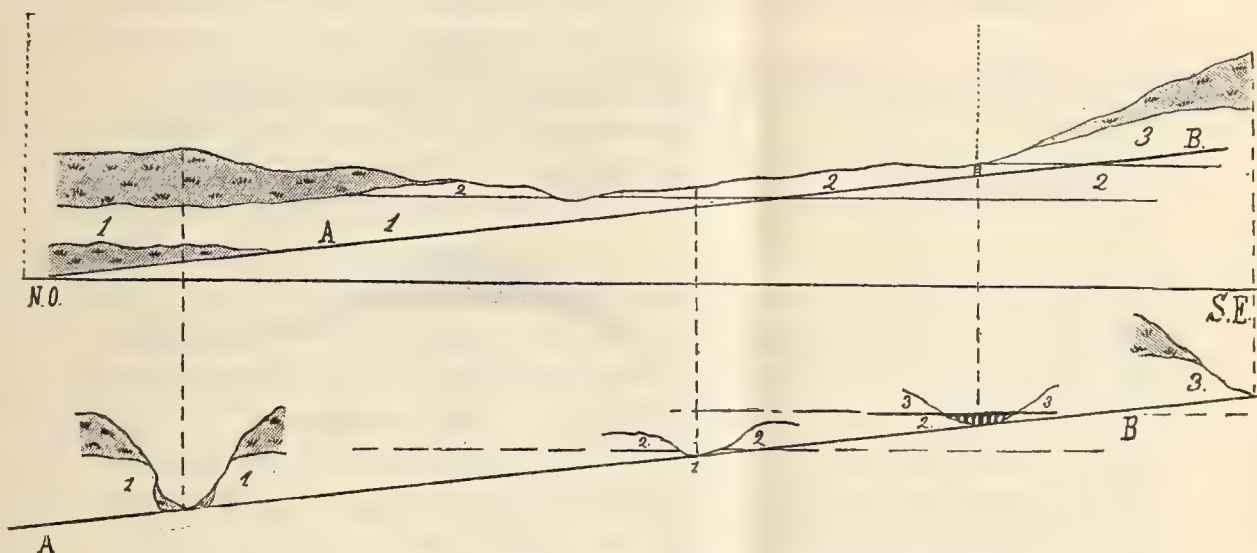



Fig. 3. — Lunghezze, 1.25000. Altezze, 1:2000. Linea NO-SE a m. 26 $^{s}/_{m}$.
Linea AB, Fosso Ponte di Nona. La superfice oscura rappresenta sempre il terreno vegetale.
N.° 3. Pozzolanelle, m. 10. — 2. Tufo litoide, m. 7. — 1. Pozzolane grigie.

poi questo solamente sino a formare col suo livello superiore il piano del Ponte di Nona. Le colline circonvicine, topograficamente più elevate, sono costituite dalle pozzolanelle. Dalla figura 3 non solo si ricava la disposizione dei materiali rispetto ad un piano che comprende pure il fosso, ma pure quattro sezioni perpendicolari ad esso.

Anche per questo lato BC, non essendovi dati contrari, si può costruire una simile sezione schematica (fig. 1).

Passiamo al lato che guarda a mezzogiorno, cioè quello che accompagna la Via Ardeatina, AD. Dalle cave che si trovano lungo questa via è facile

ricomporre la serie, già riscontrata, dai tufi alle pozzolanelle: tuttavia non riusciranno inutili le tre seguenti sezioni contigue:

Destra. Fosso Cecchignola. Via Ardeatina. Sinistra.

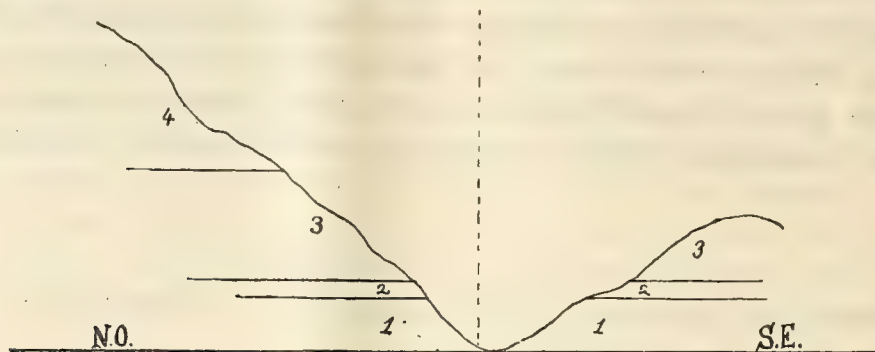



Fig. 4. — Lunghezze, 1:1000. Altezze, 1:500 Linea NO-SE a 45 m. s/m.
N. 4. Pozzolanelle, m. 8. — 3. Tufo litoide, m. 6. — 2. Tufo argilloso, m. 1.
1. Pozzolane grigie.

Fosso Cecchignola. *Via Ardeatina.* Ponte Fiorano.

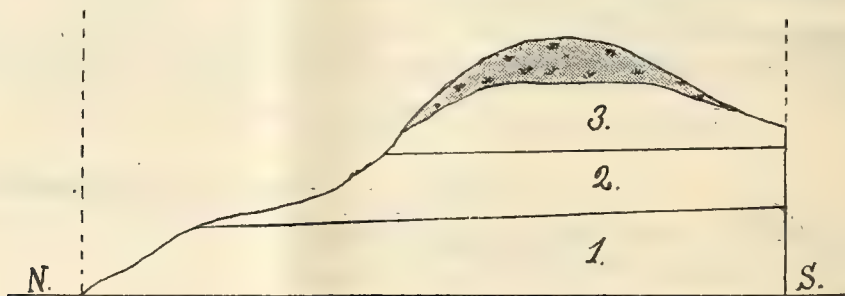



Fig. 5. — Lunghezze, 1:2500. Altezze, 1:1000. Linea N-S a 47 m. s/m.
N. 3. Pozzolanelle. — 2. Tufo litoide. — 1. Pozzolane grigie.

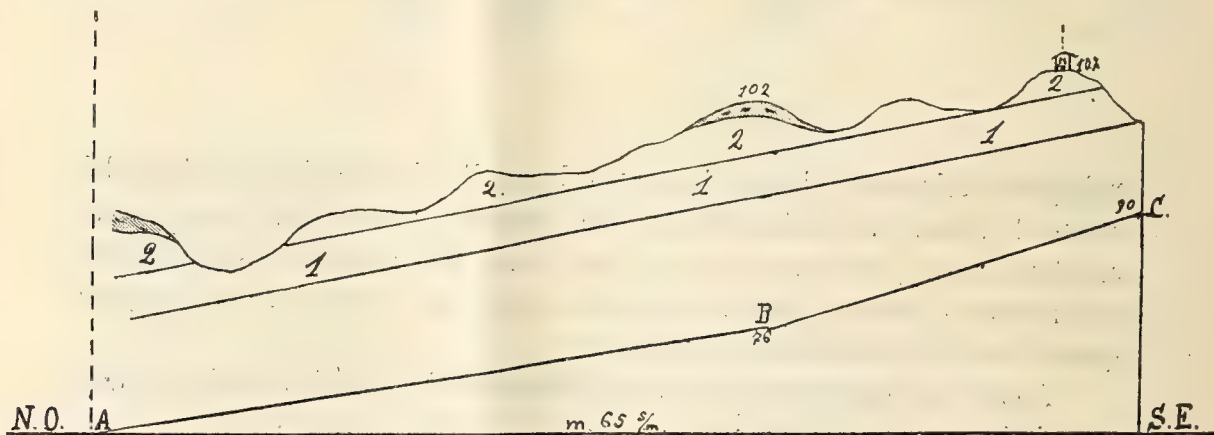



Fig. 6. — Seguito della sezione precedente. Lunghezze, 1:25000. Altezze, 1:1000. — N. 2. Pozzolanelle; le scorie vi aumentano di numero e di mole avvicinandosi al Vulcano. — 1. Tufo litoide; si differenzia pochissimo da quello che trovasi più vicino a Roma — Linea NO-SE a m. 65 s/m. — ABC. Fosso di Fioranello.

Anche queste sezioni dimostrano addirittura l'identità della successione stratigrafica anche dall'altro versante della corrente lavica che termina a Cecilia Metella. Se non si raggiungono gli elementi più profondi lo si deve alla elevazione della superficie esterna che non gl'incide. Anche per la linea BD adunque si può tracciare la sezione schematica della fig. 1.

Le pendici del Laziale, che segnano il confine orientale, sono geologicamente diverse dalla regione in istudio. Invero è risaputo che il gran cono, detto dell'Artemisio, proprio in questa direzione si slabbrò, si lacerò e profondamente si sconvolse. Quivi adunque la stratigrafia è ben lungi dall'essere regolare ed il Vulcano è diviso dalla nostra zona per profondi e ripetuti accidenti stratigrafici, che costituiscono un limite ben marcato di divisione. Ecco quanto è dato sapere riguardo alla parte orientale della regione in esame, la quale luminosamente ha dimostrato anche nelle parti centrali una unità geologica veramente notevole.

Non voglio però nascondere alcune irregolarità, la cui conoscenza ha qualche interesse per lo studio presente.

a) Gli strati non conservano sempre la stessa potenza; si hanno variazioni sensibili anche dentro spazî ristretti. Però solo eccezionalmente le differenze divengono notevoli.

b) Gli strati andando verso il cratere crescono in altitudine; come aumenta nella stessa direzione la potenza dei singoli strati, i quali subiscono cambiamenti litologici con passaggi graduali da Roma al centro di origine.

c) Vi hanno strati di tufi argilloso-terrosi che talvolta mancano, tal'altra sono presenti; similmente da esigue potenze ne raggiungono delle ragguardevoli. Essi si trovano generalmente fra le pozzolane rosse e grigie, cioè sopra e sotto il tufo giallo e sotto il tufo litoide; ma non mancano talvolta fra gli altri elementi. Il nostro studio che ha per oggetto una notevole area, può trascurarli per la loro discontinuità; sono invece da tenersi di mira, perchè impermeabili, nelle ricerche strettamente localizzate per il rinvenimento di falde acquifere secondarie.

Riassumendo la serie stratigrafica negli elementi costanti e sovrapponendovi quelli che ricoprono piccola parte della nostra zona e sotto collocando gli strati riconosciuti dalla trivellazione a Capo di Bove, si ottiene la seguente pila stratigrafica:

11. Formazione del Tavolato. A destra ed avanti alla lava di Capo di Bove.
10. Colata di Capo di Bove, ecc.
9. Pozzolanelle.
8. Tufo litoide.
7. Pozzolane grigie.
6. Tufo giallo, soventi accompagnato da tufi terroso-argillosi.
5. Pozzolane rosse.

4. Tufi pisolitici.
3. Marne con molluschi d'acqua dolce.
2. Sabbie e ghiaje calcari.
1. Marne marine.

Il pozzo raggiunse la profondità, dal suolo, di m. 116,18. Orifizio a m. 70,30 s/m.

La prima condizione geologica si verifica; ma solo in parte, perchè la inclinazione degli strati, da oriente verso occidente, è ben tenue e non forma un bacino, quale esigerebbe la condizione enunciata. Tuttavia, quanto finora abbiamo esposto, non esclude l'origine di una falda artesiana, ma solo la rende moltissimo difficile. Da strati impermeabili potrebbero funzionare, quantunque malamente, i tufi litoidi o meglio quello giallo, anche perchè questo è soventi accompagnato da tufi terroso-argillosi.

II. Condizione tettonica. *Si deve riscontrare la mancanza di disturbi stratigrafici, i quali alterano e spesso disperdono la falda acquifera.*

Questa condizione non si verifica, perchè proprio a monte della nostra regione, donde dovrebbero provenire le acque per poter acquistare una congrua superficie piezometrica, essa è tagliata dal resto del monte dai più profondi disturbi tettonici. Laonde quantunque la stratigrafia della regione sia regolarissima, s'intende per quanto può scrutare lo sguardo geologico, pure per essere tagliata appunto da quella parte donde l'acqua dovrebbe guadagnare elevazione sopra i punti di disperdimento, non si può ammettere la formazione della falda artesiana.

III. Condizione idraulica. *È necessario e sufficiente che la superficie piezometrica o dei carichi passi sopra il suolo.*

La regione nostra formò parziale oggetto di studio a parecchie monografie della Carta idrografica d'Italia; a quelle quindi rimando chi avesse vaghezza di conoscere esattamente i dati dell'idrografia. Duolmi però dover muovere a quei poderosi ed importanti lavori alcune osservazioni, le quali se non alterano il valore dei dati di fatto, menomano certamente le conclusioni e l'efficacia dell'indirizzo di quelle ricerche. Egli è per questo che forzatamente sono indotto ad enumerare brevemente le ragioni del mio debole dissentimento nel fattispecie.

Le ricerche idrografiche suppongono, partendo dai dati geologici, che il fondo delle valli della nostra regione sia costituito quasi sempre dal tufo litoide, mentre ciò avviene solo in rari casi e per limitato spazio (vedansi le sezioni).

La costante successione degli strati non fu tenuta presente, nè nel redigere la carta geologica, nè dipendentemente nel costruire quella idrografica. Quindi non giusta distribuzione degli affioramenti delle rocce, nè sicuro riferimento del relativo potere di permeabilità.

Non furono eseguite in antecedenza ricerche speciali, sul terreno, per stabilire il comportamento delle rocce alla permeabilità.

Non è dimostrata affatto l'ammessa unità genetica della tettonica della regione in istudio col cono laziale.

Intesi, con queste riserve, i dati che ci forniscono le carte idrografiche locali, passo a ricordare qualche altro dato utile al nostro caso.

Alla base della sezione di Tenuta Corva si trova un velo acquifero corrispondentemente alle pozzolane rosse ed alla stessa altezza di quello trovato nella galleria inferiore dei Cessati Spiriti e di quello che alimenta la vicina sorgente dell'Acqua Santa; sempre in relazione con le pozzolane rosse. Identica origine deve ripetere la sorgente della Caffarella. Tutti i veli poi si trovano quasi alla medesima altitudine.

Nella Tenuta di Tor Mezzavia, sulla via Appia Nuova, è stato opportunamente praticato un pozzo profondo m. 13, che rende c. 18 m^3 ogni 24 ore, avendo una superficie filtrante di non più di 20 m^2. Con tutta probabilità il fondo trovasi sopra il tufo litoide. Nella limitrofa tenuta nelle identiche condizioni ne fu scavato un altro che dà il medesimo rendimento. Quivi trovasi pure una sorgente effimera che fornisce acqua solo l'inverno e proviene, con moltissima probabilità, dal piano di posa della vicina corrente lavica.

La Cantoniera di Tor Agnola è fondata sopra il livello più basso dei tufi litoidi. Quivi un pozzo profondo m. 22,50 fornisce in gran copia eccellente acqua. Ora tenendo conto delle altitudini e della profondità del pozzo si viene a stabilire la medesima quota per la falda acquifera tanto a Tor Agnola che alla sorgente dell'Acqua Vergine. Anche le loro relazioni geologiche dovrebbero essere le medesime, cioè colle pozzolane rosse.

Necessario complemento dei dati sulle falde acquifere sono, senza dubbio, i valori altimetrici degli strati. Dobbiamo specialmente al Verri la conoscenza di molti dati altimetrici riguardanti particolarmente il piano di posa del tufo litoide. Altri innumerevoli si possono facilmente raccogliere e dalle sezioni e dalle carte geologiche che riguardano la regione. Ne renderò noti alcuni che ho, con la carta topografica I. M. al 25.000, ricavati sul posto.

A Valle della Pescina, nella Valle Lunga e vicino alla via Prenestina, il riposo del tufo litoide oscilla fra 30-35 m. $^s/_m$.

Dove dalla Prenestina si allontana la strada di Lunghezza, che poi prende il nome di Collatina, si osservano le pozzolane grigie col loro rispettivo riposo poco sotto la quota m. 29 $^s/_m$.

Lungo la Via Prenestina stessa l'antico ponte di Nona segna col suo piano, m. 54 $^s/_m$, il limite superiore del tufo litoide (vedi fig. 3).

La Cantoniera della Valle del fosso di Tor Agnola è fondata sopra al livello inferiore dei tufi litoidi, cioè, circa a m. 43 $^s/_m$.

I dati riferiti confermano che gli strati pendono verso Roma, come già è stato detto, ma con dolcissima inclinazione.

Inoltre si comprende che le falde acquifere sono poche e di tenue entità: solo la falda acquifera che trovasi in rapporto con le pozzolane rosse è veramente notevole, come si congettura dalla quantità di acqua che misuriamo nei punti di disperdimento, tra questi cito la sorgente dell'Acqua Vergine e quella dell'Acqua Santa ecc.

Ora essendo i disperdimenti circa alla quota m. 23; non sollevandosi il velo acquifero da raggiungere la sommità dello strato delle pozzolane rosse per venire a contatto con lo strato impermeabile; non elevandosi le pozzolane verso il cono che di poco ed essendo dal cono per accidenti stratigrafici disgiunte, si può con tutta sicurezza asserire che la terza condizione, cioè l'idraulica, non si verifica punto. Invero tutti i punti della regione, essendo i più profondi quelli di disperdimento, giacciono superiormente a questi ed ai punti di alimentazione della falda acquifera, non affiorando le pozzolane rosse verso monte.

Adunque le condizioni tettoniche ed idrauliche non si verificano affatto e quindi si può assolutamente escludere la possibilità di riuscita di un pozzo artesiano nella regione in istudio. Ciò che ho legittimamente inferito con le ricerche topografiche e geologiche fu già sancito dall'esperienza. Invero la trivellazione del 1884 a Capo di Bove fallì completamente, quantunque avesse raggiunto le marne marine, *a fortiori* adunque dovrebbe fallire qualunque perforazione tentata più a monte.

Non parlo delle poche eventualità che potrebbero verificarsi contro la mia conclusione, perchè quanto ho esposto chiaramente dimostra l'impossibilità quasi assoluta della loro esistenza.

Non è questa l'occasione per additare quali sarebbero le vie più spedite e possibili per provvedere l'acqua alle zone sprovviste e come trarre il miglior partito specialmente della falda acquifera che si trova in rapporto con le pozzolane rosse.

Fisiologia. — *Ricerche sulla meccanica dell'apparato digerente del pollo. Le funzioni motrici dello stomaco* [1]. Nota del dott. Gilberto Rossi, presentata dal Socio Giulio Fano.

In una precedente Nota [2] ho analizzato dal lato anatomico lo stomaco del pollo, cercando di mettere in evidenza quelle disposizioni che hanno speciale importanza per l'argomento in studio, ed ho esposto i principali

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia dell'Istituto superiore di Firenze diretto dal prof. G. Fano.

[2] Gilberto Rossi. Ricerche sulla meccanica dell'apparato digerente del pollo. Le funzioni motrici dello stomaco. Questi Rendiconti, 1904, II, pag. 356.

metodi di indagine adoperati in tutta la serie delle ricerche; nella presente nota riporto i risultati ottenuti studiando le contrazioni dello stomaco ghiandolare e dello stomaco muscolare.

IV. — *Risultati.*

A) Contrazioni dello stomaco ghiandolare.

Il tracciato delle contrazioni peristaltiche dello stomaco ghiandolare, registrate col solito apparecchio con palloncino di gomma, è molto regolare e risulta da contrazioni della durata di 10-15 secondi che si ripetono in numero di due o tre per minuto; passato qualche tempo dall' introduzione dell' apparecchio, se l'animale è digiuno, la forma del tracciato si modifica e perde il suo aspetto regolare in seguito alla fusione delle singole contrazioni in gruppi che risultano di due o tre secondarie. Durante la digestione le contrazioni sono sempre isolate e regolari anche quando il palloncino è stato introdotto da molto tempo (fig. 1).

Fig. 1. — Contrazioni dello stomaco ghiandolare durante il periodo della digestione. Il tempo impiegato per scrivere il tracciato è di 5 minuti.

Tra le contrazioni della porzione ghiandolare e della porzione muscolare dello stomaco esiste una certa correlazione; registrando infatti contemporaneamente i moti dei due organi si trova che essi sono, se non sempre, per lo meno assai spesso alterni come aveva notato il Doyon [1].

[1] Doyon M., *Contribution à l'étude des phénomènes mécaniques de la digestion gastrique chez les oiseaux.* Arch. de Physiol. normale et pathologique. 5e série, vol. VI, pp. 868-878.

B) Stomaco muscolare.

1. *Contrazioni dello stomaco muscolare.* — Palpando lo stomaco muscolare attraverso alle pareti addominali, si sente, durante il periodo della digestione, che esso è percorso per tutta la sua lunghezza da onde di contrazione e che mentre queste passano attraverso alla parte media, corrispondente alle grosse masse muscolari, tutto l'organo diviene estremamente duro e resistente. A questo stato segue un periodo di rilasciamento che perdura fino all'inizio di una nuova contrazione. Il fenomeno si coglie meglio al principio e alla fine del periodo della digestione, allorchè le singole contrazioni si seguono a intervalli più rari.

I fatti rilevati grossolanamente con la palpazione si possono registrare appoggiando sopra lo stomaco, con la tecnica già descritta, due leve nel

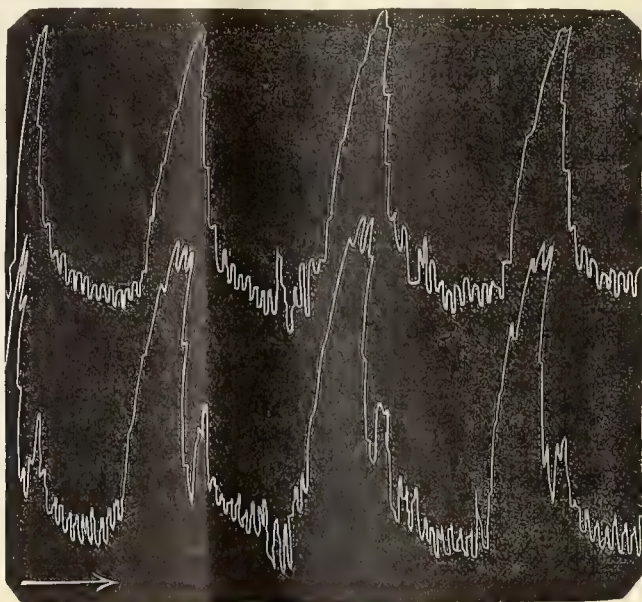



Fig. 2. — Il tracciato è ottenuto appoggiando una leva su ciascuno dei due rigonfiamenti. Le contrazioni avvengono presso a poco contemporaneamente. La durata della registrazione è di un minuto e mezzo.

segmento ventrale, una delle quali corrisponde al rigonfiamento caudale, l'altra alla massa muscolare. Vediamo allora dal tracciato, che prima si innalza la leva appoggiata sul rigonfiamento, poi quella appoggiata sul ventre muscolare, e che i due sollevamenti sono tanto più vicini quanto più vicine sono le leve tra loro; vediamo cioè che il segmento ventrale è percorso da un'onda di contrazione che si inizia nella parte più sottile e si propaga sino al ventre muscolare. In tal maniera si può seguire l'onda di contrazione del segmento ventrale dello stomaco, ma non è possibile fare la stessa cosa per quello dorsale, nel cui ventre non si può, per la sua posizione, appoggiare la leva; riesce

facile però appoggiandone una in corrispondenza del rigonfiamento craniale, mostrare che esso si contrae presso a poco contemporaneamente a quello caudale, che cioè nei due segmenti le onde si iniziano al medesimo tempo dalle due tuberosità (fig. 2). D'altra parte, siccome con un palloncino introdotto nella cavità del ventriglio, tra le due masse muscolari, si ottiene una sola curva di contrazione siamo autorizzati a credere che le due onde percorrano i due segmenti, in senso contrario, contemporaneamente. Se talora nelle curve così ottenute si hanno due apici, essi sono sempre molto vicini.

Quando lo stomaco muscolare dopo una contrazione si rilascia, si produce nella sua cavità una pressione negativa che si può facilmente misurare introducendo nel ventriglio un tubo pieno d'acqua in comunicazione con un piccolo manometro. Tale pressione negativa può esser corrispondente a 5-10 cm. d'acqua e si rileva anche nei tracciati scritti col metodo del palloncino, nei quali la leva, terminata la contrazione, si abbassa notevolmente sotto l'ascissa.

2. *Forma dell'onda di contrazione.* — È stata studiata dalla superficie esterna dello stomaco, attraverso le pareti addominali, con il sistema delle leve, e dalla cavità dell'organo col sistema del palloncino: i tracciati ottenuti con i due metodi si corrispondono. Il periodo contrattorio è più lento all'inizio, più rapido alla fine ed è seguìto da un periodo di rilasciamento che rapido prima, diviene poi più lento. Sovente il tratto ascendente o quello discendente della curva presentano inflessioni dovute a onde di contrazione secondarie che accompagnano quella primaria; queste inflessioni per il loro aspetto si distinguono facilmente da quelle che dipendono dal decorso non parallelo delle onde nei due segmenti. Ogni contrazione ha una durata che varia da 10″ a 20″.

3. *Le proprietà contrattili del tessuto muscolare.* — Dacchè le onde di contrazione si iniziano sempre nei medesimi punti, volli analizzare la proprietà contrattile del tessuto muscolare dei varî segmenti dello stomaco muscolare su striscioline staccate dall'organo, eliminando così, per quanto è possibile, quelle influenze estranee alla funzionalità intrinseca del tessuto alle quali esso deve essere normalmente sottoposto. Una strisciolina, tolta dai rigonfiamenti e adattata secondo la disposizione descritta nel capitolo della tecnica, manifesta proprietà contrattili sotto forma di piccole e lente contrazioni che cessano dopo venti minuti o mezz'ora, per dar luogo ad un periodo più o meno lungo di riposo, che termina a sua volta con un lento e graduale raccorciamento. Tali proprietà contrattili mancano invece nel tessuto dei ventri muscolari, dove non ritroviamo che la lenta contrattura finale. Mi sembra assai significativo il fatto che le proprietà contrattili, sieno esse miogeniche, o derivino da impulsi elaborati dalle cellule nervose contenute nel tessuto, si manifestino proprio nei punti nei quali, a stomaco integro prendono origine le onde di contrazione.

4. *Le oscillazioni del tono.* — Talora tra una contrazione e l'altra, lo stomaco muscolare apparisce alla palpazione come una massa dura e resistente, talora come un corpo flaccido e molle; questa diversità dipende dallo stato di tonicità delle pareti gastriche. Troviamo un'altra prova dei cambiamenti di questa condizione nel fatto che, in alcuni momenti, le variazioni di pressione della cavità addominale che accompagnano gli atti respiratorî, si trasmettono al palloncino contenuto nella cavità gastrica, mentre in altri mo-

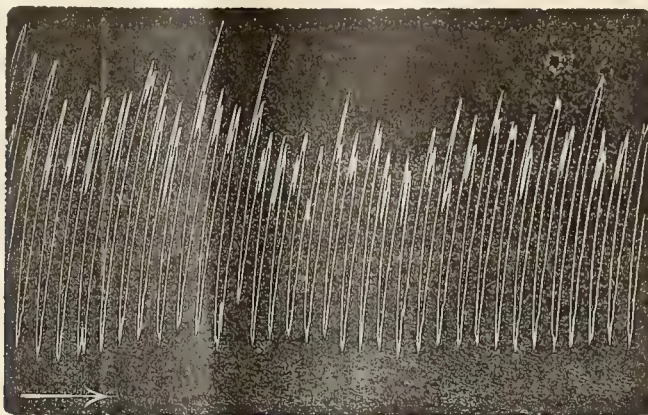



Fig. 3. — Contrazione dello stomaco muscolare. Tracciato ottenuto col sistema del palloncino.

menti ciò non avviene. In lunghi tracciati le variazioni del tono si vedono benissimo sotto forma di lente oscillazioni che si seguono a intervalli di 10-20 contrazioni (fig. 3).

Conclusioni.

Dall'ingluvie, attraverso la corta porzione di esofago che ne lo separa, i materiali ingeriti arrivano nello stomaco ghiandolare, dalle cui contrazioni peristaltiche sono spinti nello stomaco muscolare. Tale passaggio insieme a quello dei succhi secreti dello stomaco ghiandolare è facilitato dall'aspirazione che lo stomaco muscolare esercita nell'atto di rilasciarsi.

Nel ventriglio, che si può considerare formato da due segmenti muscolari di ugual forma disposti in senso inverso e uniti da una parte fibrosa, due onde di contrazione si partono dagli estremi sottili dei due segmenti e si propagano verso le parti più spesse (ventri), le quali con la potenza delle loro contrazioni comprimono e frantumano corpi solidi contenuti nello stomaco muscolare.

Lo studio delle proprietà contrattili del tessuto muscolare isolato, mostra che esse sono più evidenti proprio nei punti nei quali a stomaco integro prendono origine le onde di contrazione.

Nello stomaco muscolare si presentano manifeste oscillazioni del tono, che spesso assumono un decorso periodico.

V. C.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 20 novembre 1904.

P. Blaserna, Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Fisiologia. — *L'acapnia prodotta dalle injezioni di soda nel sangue.* Nota del Socio A. Mosso.

§ 1. — *I fenomeni dell'acapnia si manifestano meglio nel sonno.*

Quando si inietta nel sangue una sostanza capace di combinarsi coll'anidride carbonica, cessano i movimenti del respiro, senza che succedano dei disturbi notevoli nelle funzioni del sistema nervoso e del cuore. Questa esperienza è interessante, perchè mostra il legame fra l'acapnia e l' apnea, e perchè viene a provare l' influenza preponderante dell'anidride carbonica nell'eccitare i movimenti del respiro. I conigli ed i cani tollerano delle quantità grandi di idrato di sodio, o soda caustica, iniettate nelle vene. Per esempio dei cani che pesano dieci o dodici chilogrammi, sopportano tre ed anche quattro grammi di soda caustica sciolta nell' acqua senza morire, quando l' iniezione nelle vene viene fatta a piccole dosi nello spazio di circa 2 ore. La soluzione che adoperavo consta di un volume di soda normale (che contiene 40 gr. di soda per un litro di acqua), e quattro volumi di cloruro sodico al 1 %. Questa è la soluzione che aveva già adoperato Hougardy nel Laboratorio del prof. L. Fredericq per istudiare l'apnea [1]. Iniettando 60 cc. di questa soluzione

[1] A. Hougardy, *Apnée par injection intraveineuse de soude chez le chien et le lapin.* Archives internationales de Physiologie. Vol. I, pag. 17.

nella vena crurale di un cane Hougardy vide prodursi un arresto del respiro che durava da 10 a 20 secondi. Io osservai degli arresti molto più lunghi, fino a 3 minuti, come vedremo in seguito: perchè si producano queste lunghe interruzioni del respiro occorre che l'animale sia profondamente addormentato: mi servivo a tale scopo del cloralio, o della morfina, o di una mescolanza di cloralio e di morfina. La soluzione che adoperavo conteneva su 500 gr. di acqua, 100 gr. di idrato di cloralio e gr. 0,50 di cloridrato di morfina.

Riferisco alcune esperienze dalle quali risulta che l'iniezione di soda nelle vene, produce un effetto successivamente maggiore, quanto più cresce la dose di cloralio e di morfina iniettata nell'animale.

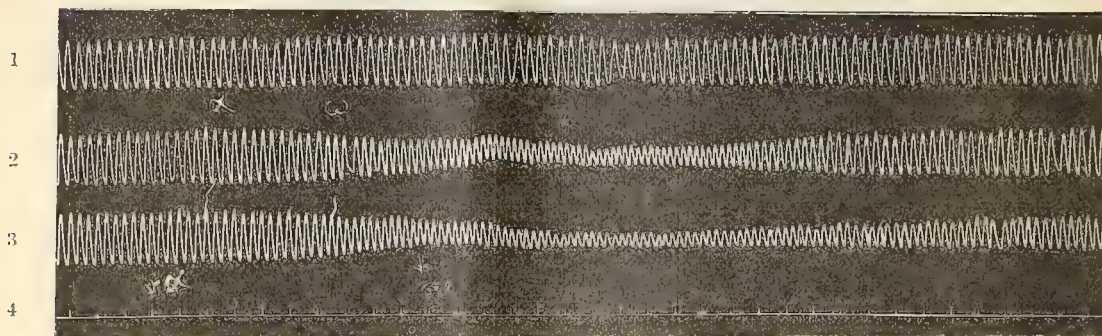



Fig. 1.

Linea 1. Respirazione toracica di un cane addormentato col cloralio e la morfina. — Linea 2. Da α in ω iniezione di 30 cc. della soluzione sodica nella vena giugulare. — Si ripete un'altra iniezione di soda dopo 4 minuti nella linea 3 da α in ω. — Linea 4. Tempo ogni 2 secondi.

Ad un cane del peso di 12 chilogr. si prepara la vena femorale e si iniettano 30 cc. della soluzione di soda nel sangue servendosi di una buretta graduata fissa sopra un sostegno, regolando la velocità dell'efflusso per mezzo di una pinzetta che comprime il tubo di gomma unito alla cannula legata nella vena. I movimenti della respirazione toracica si scrivono per mezzo di un timpano doppio che fu descritto in una Nota precedente [1]. La prima iniezione non avendo avuto alcun effetto, per brevità risparmio di riprodurre il tracciato. Si iniettano 5 cc. della soluzione sopra detta di cloralio e morfina nella vena femorale e dopo 6 minuti amministrando altri 30 cc. della soluzione sodica comparisce un effetto.

Nella linea 1 della fig. 1 è scritto il tracciato del respiro prima della injezione sodica; nella linea 2 da α in ω si fa l'iniezione di 30 cc.: vediamo che in seguito all'introduzione della soda nel sangue succede una diminuzione nella profondità dei movimenti respiratorî che dura circa 30 secondi.

[1] Mosso e Marro, Archives italiennes de Biologie, 1904. Tome XLI, pag. 359.

La frequenza del respiro che era 26 in 20 secondi, quasi si raddoppia e sale a 40. Il tempo è scritto nella linea 4 ogni due secondi. Nella linea 3 dopo 3 minuti facciamo un'altra iniezione di 30 cc. della soluzione sodica e si produce lo stesso effetto, ma l'azione sulla profondità del respiro è più intensa, perchè anche dopo un minuto non è ancora tornata all'altezza normale, come si vede paragonando le linee 2 e 3. Questa e tutte le figure successive furono ridotte, colla zincotipia, di un terzo.

Al medesimo cane amministrando 2 cc. della soluzione di cloralio e morfina, il respiro diviene più lento e superficiale come si vede nella fig. 2 linea 1. Nella linea 2 iniettiamo 30 cc. soluzione sodica, ed una dose eguale nella linea 3. L'effetto in entrambe queste esperienze è più intenso che in

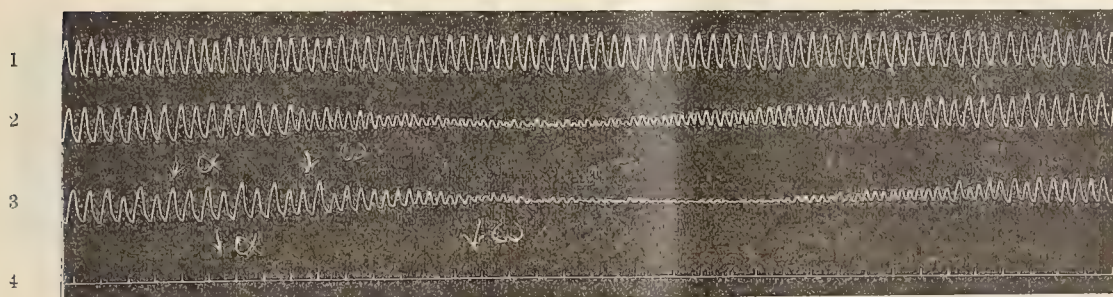



Fig. 2.

Continuazione dell'esperienza precedente. Linea 1. — Respiro toracico di un cane dopo l'iniezione di 7 cc. della soluzione di cloralio e morfina. — Nella linea 2 da α in ω si iniettano 30 cc. della soluzione di soda. — Un'eguale dose si inietta nella linea 3 da α in ω. — Linea 4. Tempo ogni 2 secondi.

quelle della fig. 1ª quando l'animale era meno addormentato. Anche qui la seconda injezione di 30 cc. produce un effetto più duraturo; sebbene guardando solo l'altezza delle respirazioni in principio della linea 3 potrebbe credersi che il respiro quanto alla profondità ed al ritmo sia tornato normale.

Vi sarebbe dunque un'azione cumulativa; e dopo una prima dose, un'altra injezione di soda produrrebbe un effetto maggiore. In tutte le esperienze si vide che i fenomeni dell'acapnia sono più intensi nel sonno. Questo fatto ha una grande importanza per lo studio della respirazione sulle Alpi, essendo noto dopo le mie osservazioni fatte sul Monte Rosa nella Capanna Regina Margherita, che specialmente nella notte e durante il sonno diventano più evidenti i fenomeni dell'acapnia [1]. Ritornerò su questo argomento in una prossima Memoria nella quale esporrò le osservazioni che feci nella mia quarta spedizione al Monte Rosa, studiando l'influenza dell'ossigeno e dell'anidride carbonica sull'uomo nella Capanna Regina Margherita durante la

[1] A. Mosso, *Fisiologia dell'uomo sulle Alpi*, pag. 345.

respirazione periodica che si produce nel sonno. Qui intanto osserviamo un fatto il quale basta a spiegare perchè nell' aria rarefatta si modifichi più intensamente il respiro durante il sonno, cosa che non poteva spiegarsi colle idee ora dominanti, secondo le quali si attribuisce il male di montagna esclusivamente alla deficienza dell' ossigeno, od all' anossiemia.

È pure degno di nota che la diminuzione dell' anidride carbonica nel sangue produca un aumento nella frequenza del respiro ed una diminuzione nella profondità. Questo modo di agire avrebbe una corrispondenza con l'acapnia che producesi nell' aria rarefatta dentro le camere pneumatiche e sulle montagne, dove, come mostrai in altri miei scritti, il respiro tende a diventare più frequente e superficiale.

§ 2. — *L' apnea quale si produce colle iniezioni di soda nel sangue.*

Ad un cane del peso di 10,000 gr. si applica il pneumografo come nell'esperienza precedente per scrivere il respiro toracico e gli si mette una cannula nella vena femorale, per mezzo della quale si iniettano 30 cc. di

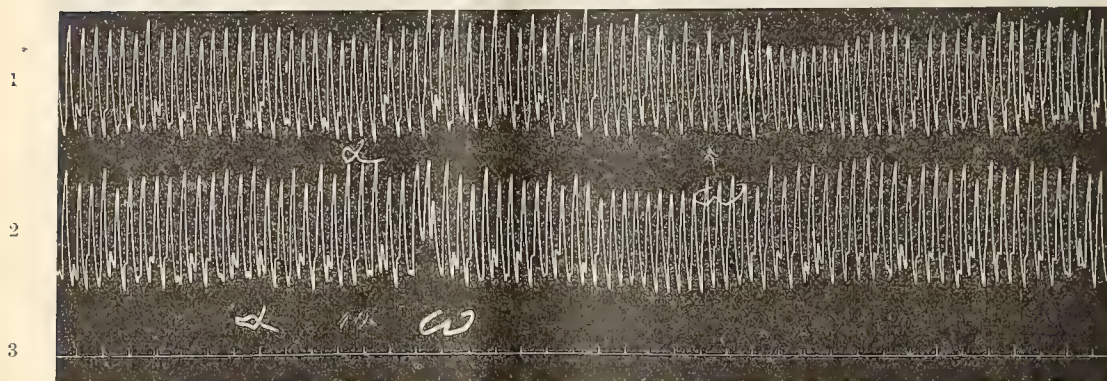



FIG. 3.

Linea 1. Respirazione toracica di un cane del peso di 10 chilogr. leggermente cloralizzato al quale si iniettano 30 cc. della soluzione sodica da α in ω. — Linea 2. Iniezione di altri 30 cc. della soluzione sodica nella vena femorale da α in ω. — Linea 3. Tempo ogni secondo.

soluzione sodica nel sangue. Questa prima iniezione non avendo prodotto un effetto visibile sulla frequenza e sulla forza del respiro, si inietta nelle vene 4 cc. della soluzione sopradetta di cloralio e morfina. Dopo 5 minuti iniettando altri 30 cc. della soluzione di soda, osservasi una leggera modificazione del respiro come si vede nella fig. 3 alla linea I. L' iniezione venne fatta da α in ω: quando cessa, in ω vediamo che il respiro è meno profondo, ma è cresciuta alquanto la frequenza. Iniettiamo un altro centimetro cubico della

soluzione di cloralio e morfina, e dopo nella linea 2 amministriamo altri 30 cc. della soluzione di soda. Anche questa volta si produce una diminuzione nell'ampiezza dei movimenti respiratorî, ma l'effetto è poco evidente. Nella linea sottostante è scritto il tempo ogni secondo.

L'animale non è ancora addormentato profondamente; infatti poco dopo finita la linea 2 comprimendo le dita con una tanaglia, il cane reagisce e succede una modificazione del respiro.

Per rendere il sonno più profondo, amministriamo 2 cc. della soluzione di cloralio e morfina, il respiro si rallenta e diviene più superficiale. Iniettando 30 cc. della soluzione di soda nella linea 1 fig. 4 da α in ω, si ottiene un arresto della respirazione che dura 13 secondi, quindi il respiro comincia con

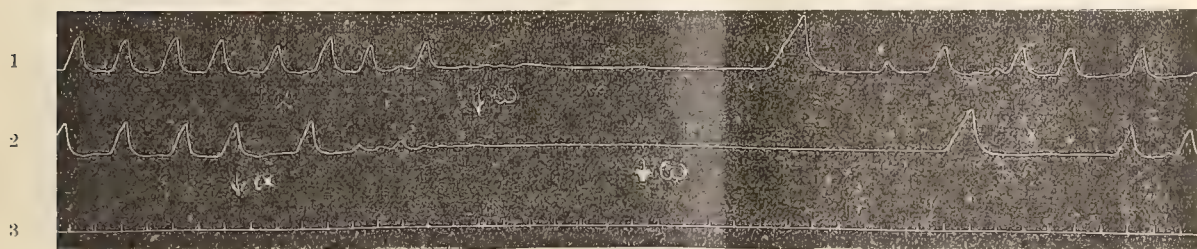



Fig. 4.

Continuazione dell'esperienza precedente quando l'assopimento è divenuto più profondo. Da α in ω nelle linee 1 e 2 si iniettano 30 cc. della soluzione sodica nella vena femorale. — Linea 3. Tempo ogni secondo.

una inspirazione più forte. Nella linea 2 viene fatta un'altra iniezione uguale dopo 2 minuti, e per la stessa dose di 30 cc. della soluzione sodica l'effetto è maggiore: l'apnea dura 24 secondi. Il respiro non si arresta immediatamente, ma succedono alcune inspirazioni superficiali e più frequenti e dopo si ferma. In questa esperienza dove è più energica l'azione della soda, compariscono prima i due fenomeni dei quali abbiamo parlato nel § 1°, cioè l'aumento della frequenza e la diminuzione della forza e dopo succede una terza fase nella quale il respiro si arresta. Vediamo nella linea 2 della fig. 4, che cessata l'iniezione di soda in ω il cane rimane ancora 12 secondi senza respirare. In queste due esperienze (linea 1 e 2, fig. 4) quando l'animale comincia a respirare succede un movimento inspiratorio più forte del normale, al quale segue una pausa ed il respiro si continua con una serie crescente ed irregolare di inspirazioni.

Questo modo col quale ricomincia il respiro è un tipo diverso da quello che osservammo nelle figure 1 e 2. Non insisto nel mostrare dei tracciati più evidenti; mi basta avvertire che si presentano, senza che mi sia nota la causa, dei casi dove il respiro per effetto della soda si accelera, poi si arresta e dopo ricomincia con un ritmo più celere per rallentarsi e prendere l'aspetto

normale: mentre altre volte il respiro dopo una pausa prodotta dalla soda incomincia con una inspirazione più forte delle normali.

Non ho studiato la pressione sanguigna della quale si è occupato Hougardy: quanto alla frequenza dei battiti cardiaci si vede guardando colla lente nella linea 3 della fig. 4, che non si modifica considerevolmente per tali brevi interruzioni del respiro. Anche qui si ripete quanto abbiamo veduto nel cane precedente: la seconda iniezione produce un effetto che dura più a lungo. Guardando la prima parte del tracciato 1 e 2 nella fig. 4, sembra che l'altezza dei movimenti respiratorî sia uguale e che solo il ritmo sia alquanto più lento nella linea 2: ma l'amministrazione della prima dose di soda lasciò una traccia profonda nello stato dei centri respiratorî, la quale non appare nella forza dei movimenti, infatti injettando dopo 2 minuti un'altra dose eguale di soda, questa ha un effetto maggiore come se si accumulasse l'azione sua col residuo dell'azione precedente.

§ 3. — *La respirazione periodica è una caratteristica dell'acapnia.*

Uno dei fenomeni più interessanti che osservansi iniettando della soda nel sangue è la comparsa della respirazione periodica nell'acapnia. Riferisco alcune esperienze fra le molte che feci, le quali dimostrano questo fatto. Si

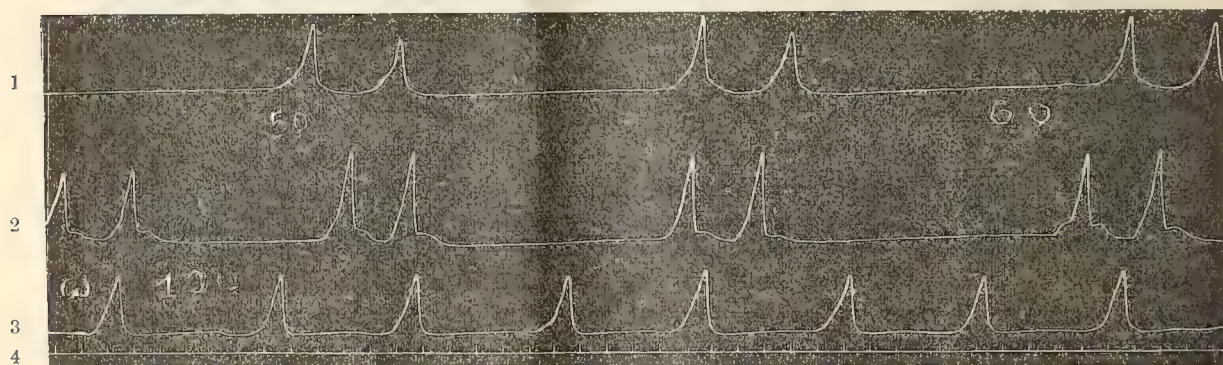



Fig. 5.

Linea 1 e 2. Respirazione periodica di un cane sotto l'influenza dell'acapnia, prodotta dalla iniezione di soda nelle vene. — Linea 3. Tracciato del respiro dopo cessata la trasfusione di soda. — Linea 4. Tempo ogni secondo.

iniettano 4 cc. della soluzione di cloralio e morfina ad un cane del peso di 12,600 gr. e quindi si scrive la respirazione toracica. Sono 20 movimenti al minuto che si compiono regolarmente col tipo caratteristico del sonno, cioè colla espirazione rapida che dura un tempo minore della inspirazione. Abbiamo messo una cannula nella vena giugulare e facciamo passare lentamente la

soluzione sodica nel sangue: la frequenza del respiro diminuisce e il suo ritmo diviene periodico.

In principio della fig. 5 sono passati 50 cc. della soluzione: dopo delle pause che sono in media di 10 secondi il cane fa due movimenti respiratorî. Tra la fine della 1ª linea e il principio della 2ª sono trascorsi circa 2 minuti; qui cessa l'iniezione della soda nel punto ω quando sono passati 100 cc. della soluzione. I periodi continuano, ma dopo 2 minuti il respiro tende già a divenire normale come si vede nella linea 3: il tempo è scritto sotto ogni secondo.

In questa esperienza viene escluso il dubbio che i periodi della respirazione possano dipendere dall'azione del cloralio e della morfina, perchè il ritmo della respirazione che era normale prima dell'acapnia, torna normale quando questa cessa.

Dopo 6 minuti facciamo nella fig. 6, linea 1, un' altra iniezione di soda, la quale comincia in α. In principio della linea 2 sono già passati 30 cc. e il ritmo della respirazione presenta i periodi Cheyne Stokes come nella esperienza precedente.

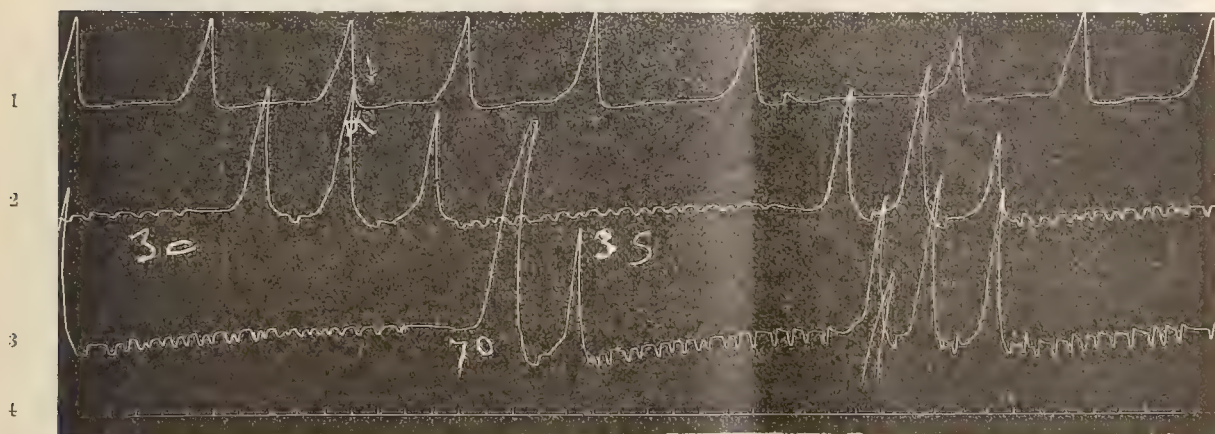



Fig. 6.

Continuazione del tracciato precedente. In α nella linea 1 si inietta la soluzione sodica nella vena giugulare. — Nella linea 2 dopo l'amministrazione di 30 cc. della soluzione sodica è già comparsa la respirazione periodica. Si continua la trasfusione di soda e nella linea 3 quando penetrarono già 70 cc. della medesima continua la respirazione periodica. — Linea 4. Tempo ogni secondo.

Osservasi una differenza profonda nel tracciato della pausa fra le figg. 5 e 6, perchè qui comparisce durante la pausa respiratoria un moto del diaframma il quale si trasmette alla cassa toracica. Sono circa 16 contrazioni diaframmatiche ogni 10 secondi, dopo le quali succedono tre movimenti respiratorî profondi. Attribuisco questa attività maggiore dei centri

nervosi al fatto che il sopore era divenuto meno profondo essendosi eliminata nel tempo che scorre tra le figg. 5 e 6 una parte di cloralio e di morfina a traverso i reni.

La terza linea incomincia dopo circa due minuti: dopo la fine della precedente si erano già iniettati 70 cc. della soluzione e la respirazione periodica mantenevasi come prima. Si continuò iniettando la soluzione sodica colla stessa velocità fino a 100 cc. e nel tracciato che per brevità non riproduco si mantenne costante la respirazione periodica. Cessata la iniezione il ritmo del respiro, divenne dopo due minuti più frequente che non fosse prima, perchè il cane faceva 18 respirazioni in 10 secondi e la profondità loro era eguale a quella che vedesi nel principio della linea 1 nella fig. 6 e scomparvero i periodi di Cheyue Stokes nel respiro.

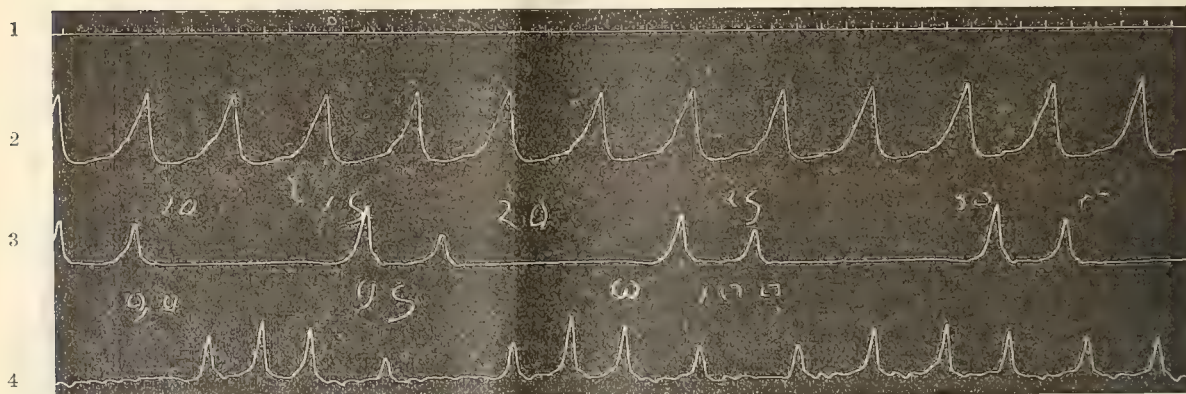



Fig. 7.

Linea 1. Tempo in secondi. — Linea 2. Respirazione toracica di un cane al quale si inietta la soluzione sodica colla velocità segnata dai numeri sottostanti, che indicano i centimetri cubici di soluzione sodica penetrati nella vena giugulare. — Linea 3. respirazione periodica. — 4. Ritorno del respiro alle condizioni normali cessata l'iniezione di soda.

Ad un cane del peso di 10,500 gr. si iniettano 5 cc. della soluzione di cloralio e morfina nella vena giugulare, e quando dorme profondamente, come si vede nella figura 7 si trasfonde lentamente la soluzione sodica nella vena giugulare. Colla linea 1, è rappresentato il tempo in secondi. La linea 2, è il tracciato della respirazione toracica mentre si fa l'iniezione di soda nel sangue, la respirazione non è periodica. Sotto la linea 2 e 3 i numeri scritti segnano i centimetri cubici della soluzione che penetra dalla buretta nella vena giugulare. Vediamo che questo cane è meno sensibile dei precedenti alla diminuzione dell'anidride carbonica. L'amministrazione lenta di 30 cc. di soluzione sodica non produce alcun effetto.

I periodi nella respirazione compaiono quando il cane ha ricevuto circa 50 cc. della soluzione sodica.

Nella linea 3, furono già iniettati 90 cc.: in ω cessa la trasfusione quando penetrarono nel sangue 100 cc. di soluzione sodica.

Dopo 2 minuti scrivo la linea 4. Sono già comparsi i movimenti rapidi del diaframma; la respirazione toracica presenta pure ancora dei periodi, prima invece di due sono tre respirazioni, poi quattro come si vede nel principio della linea 4, e finalmente il respiro diviene regolare e la frequenza maggiore che non fosse prima della iniezione.

La comparsa della respirazione periodica nell'acapnia prodotta colle iniezioni venose di soda, è un fatto che ha una grande importanza per lo studio della respirazione sulle Alpi. Si vede che indipendentemente dalla diminuzione dell'ossigeno basta che scemi nel sangue la tensione dell'anidride carbonica, perchè compariscano nei centri nervosi delle condizioni che rendono periodico il respiro, e queste esperienze ci spiegherebbero il fatto da me osservato che il respiro sulle Alpi a grandi altezze diviene periodico tanto nell'uomo quanto negli animali.

Si comprende che con questo metodo non possa arrestarsi indefinitamente il respiro; perchè se diminuisce per mezzo dell'idrato di sodio la tensione dell'anidride carbonica nel sangue (e in tal modo si sospende l'eccitazione del CO_2 sui centri respiratorî), rimane attiva l'eccitazione dovuta alla mancanza dell'ossigeno, e se l'animale non respirasse per provvedere ai bisogni dell'ossidazione ne succederebbe la morte. Dobbiamo perciò indagare come si estrinsechi il bisogno di ossigeno e questo lo vedremo nella seguente esperienza.

La fig. 8 e 9 fu scritta dallo stesso cane che servì già per le figg. 5 e 6, che pesa 12,600 gr., ed al quale si iniettarono 5 cc. della soluzione di cloralio e morfina. Nella linea superiore figg. 8 e 9, è scritto il tracciato normale, il cilindro fa un giro in due minuti, il tempo è scritto ogni secondo.

Nella seconda linea in α incomincia la trasfusione dell'idrato di sodio. Il periodo dell'acceleramento è brevissimo e subito cessano i moti del respiro. Dopo un'apnea di 22 secondi succede un leggerissimo moto del torace, quando sono già penetrati oltre 130 cc. della soluzione sodica nel sangue.

La fig. 9 è la continuazione della fig. 8, perchè il tracciato venne tagliato in due. La linea 1 è il respiro normale e la linea 2 mostra coi numeri scritti sotto il numero dei centimetri cubici di soluzione che penetrano successivamente nella vena. In ω sul fine della linea 2 sono passati 180 cc. della soluzione nel sangue.

Mancano 22 secondi di tracciato e poi il respiro torna a scriversi nella linea 3 della fig. 8.

La linea 4 segna i secondi. Come si vede il respiro tende a diventare periodico e nella linea 3 della fig. 9 abbiamo la respirazione caratteristica col tipo Cheyne Stokes. Così resta per circa un minuto dopo finita la linea 3,

fig. 9 e dopo riprende l'aspetto normale mantenendosi però più frequente che non fosse nella linea 1.

Se fosse il bisogno dell'ossigeno che produce la respirazione periodica, questa avrebbe dovuto apparire nella linea 2 della fig. 8 e 9 invece noi la

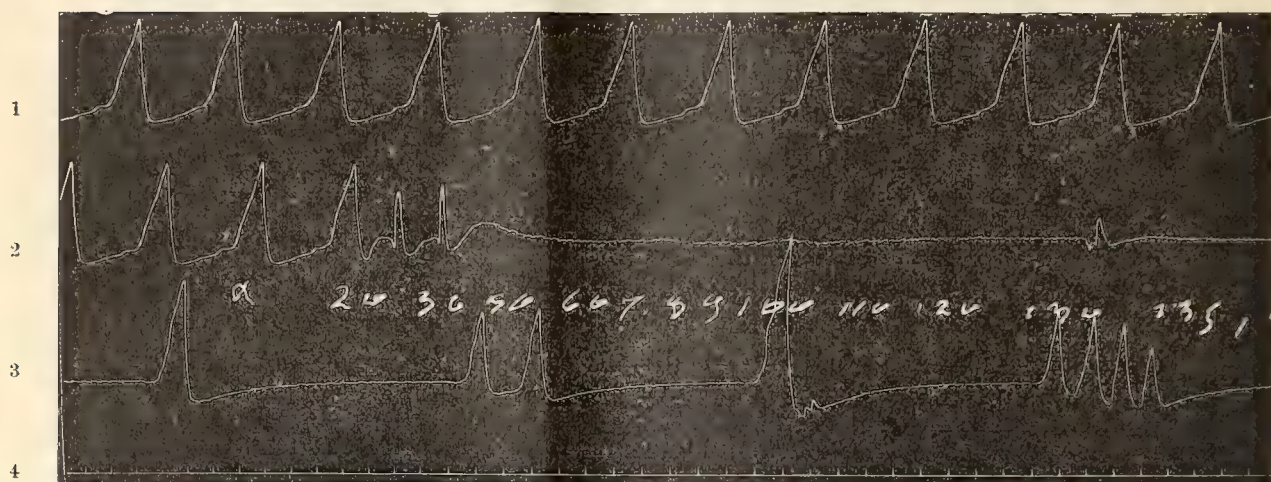
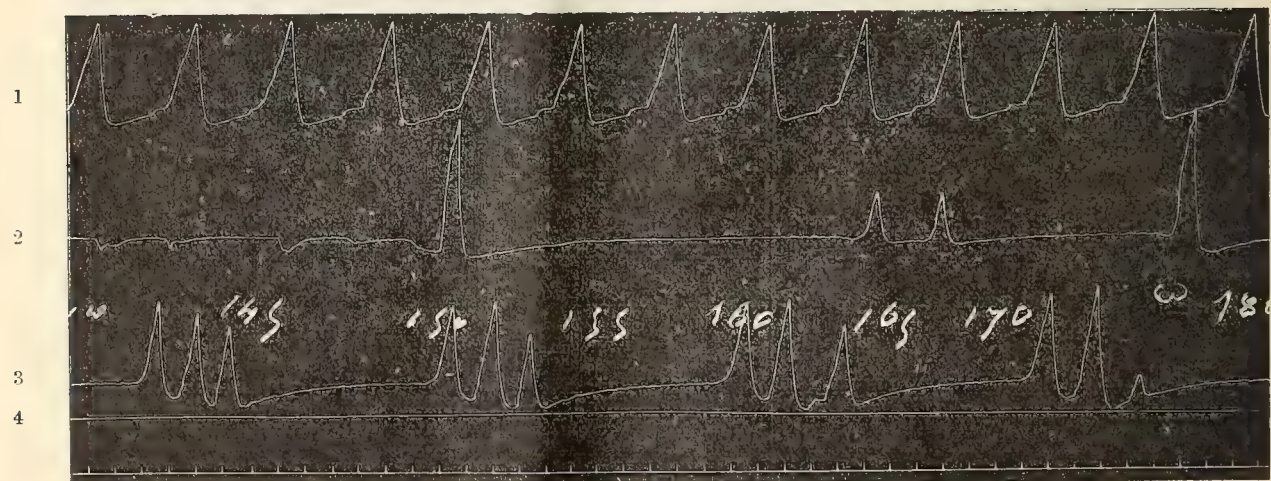



Fig. 8.

Figg. 8 e 9.

Continuazione delle figg. 5 e 6. Respirazione toracica di un cane al quale si iniettano 180 cc. della soluzione sodica e nel quale il respiro diviene periodico dopo cessata la trasfusione della soda. — La linea superiore nel tracciato 8 e 9 rappresenta il respiro normale. — La linea 2 si continua dalla fig. 8 nella 9. — I numeri sottostanti indicano i centimetri cubici di soluzione passati nel sangue. — Nella linea 3 comparisce la respirazione periodica figg. 8 e 9 dopo che è cessata la trasfusione di 180 cc. di soluzione sodica.

vediamo apparire più tardi nella linea 3, quando il cane ha respirato ripetutamente e sussiste ancora l'acapnia.

Ritornerò su questo argomento in una prossima Memoria nella quale esporrò le ricerche che feci nella Capanna Margherita studiando sul Monte Rosa a 4560 metri la respirazione periodica sull'uomo, e cercando quale influenza esercita sopra di essa l'inalazione dell'ossigeno, o di aria ricca di CO_2.

§ 4. — *L'acapnia che producesi aggiungendo idrato di sodio al sangue, dimostra che i moti del respiro dipendono assai piu dal* CO_2 *che non dalla deficienza di* O_2.

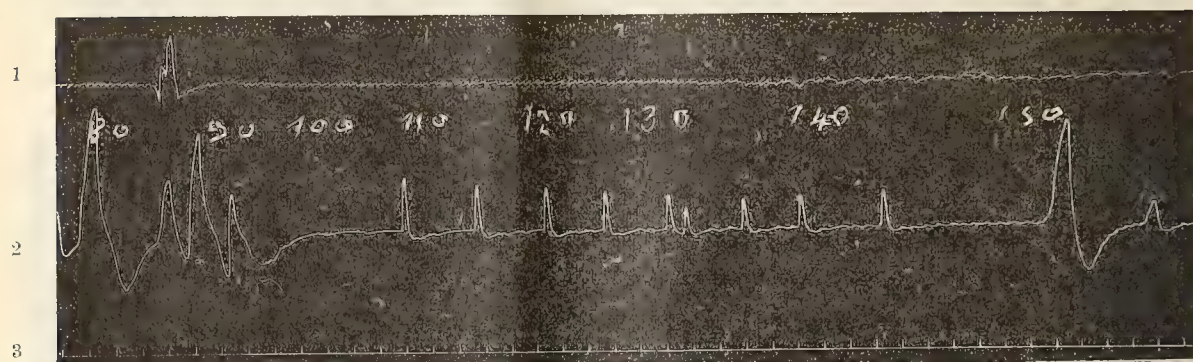
Nel dubbio in cui si trovano ancora oggi i fisiologi se la causa che eccita i movimenti respiratorî sia l'accumularsi del CO_2 nel sangue o la deficenza dell'ossigeno, possiamo ora colle iniezioni di soda nel sangue affermare la prevalenza dell'anidride carbonica. È una esperienza facile che diventerà certo un esperimento di scuola. Riferisco un tracciato fig. 10 e 11 che è la continuazione dell'esperienza precedente. Nella linea 1 facciamo in α una nuova iniezione di idrato di sodio nella vena giugulare. La velocità colla quale il liquido dalla buretta passa nel sangue è segnata direttamente sotto il tracciato del respiro. Dopo che penetrarono 20 cc. cessa la respirazione, passati 14 secondi succede un moto leggero del torace ed un altro dopo 26 secondi che è incominciata l'apnea fig. 11, quindi e dopo la respirazione cessa completamente. La fig. 11 è la continuazione della fig. 10: per non impiccolire troppo i tracciati, nella riproduzione colla fotozincotipia, ho soppresso 26 secondi di tracciato fra la fine della linea 1 della fig. 11, e il principio della linea 2 nella fig. 10. In ω cessa la trasfusione quando sono penetrati 200 c.c. della soluzione sodica nel sangue. Il cuore batte con minore frequenza. Il cane fa alcune inspirazioni profonde e dopo seguono nella fig. 11 in una serie decrescente alcune inspirazioni. Ricomincia un'altra forte inspirazione che si continua con una nuova serie decrescente, il quale tracciato non fu riprodotto.

In questa esperienza il cane è rimasto 2′22″ senza respirare. La temperatura rettale era scesa a 36° e l'animale aveva ricevuto gr. 3,2 di soda: messo in libertà l'animale non è morto.

Credo sia la prima volta che riesce di osservare un arresto completo del respiro il quale dura più di due minuti. In un altro cane osservai un arresto di 2′50″: ma l'arresto del respiro fu meno completo e per economia di spazio non riproduco questa esperienza.

Questi arresti del respiro che si prolungano per circa tre minuti, sono le più lunghe sospensioni del respiro che siansi osservate fino ad ora, rimanendo completamente immobili i muscoli della respirazione. Onde possiamo concludere riguardo agli eccitamenti respiratorî che se questi dipendono proba-

bilmente dalle sostanze che si producono nelle cellule nervose, quelle che derivano dall' accumularsi dell'anidride carbonica agiscono con prevalenza, e

Fig. 10.

Figg. 10 e 11.

Questi due tracciati sono la continuazione dell'esperienza precedente. Il tracciato venne diviso in due. Nella linea 1 fig. 10 cominciai in α la trasfusione della soluzione sodica; i numeri sottostanti indicano i centim. cubici di soluzione penetrati nel sangue. Le linee del tracciato si continuano nella fig. 11. Alla fine mancano 26 secondi di tracciato e dopo comincia la linea 2 della fig. 10. In ω cessa la trasfusione di 200 cc. della soluzione sodica. L'interruzione del respiro durò 2′,22″. La linea 3 segna i secondi.

certamente sono meno fondamentali come eccitamento dei moti respiratorî i prodotti che derivano dalla deficienza dell' ossigeno.

Meccanica. — *Sulla deformazione delle piastre elastiche cilindriche di grossezza qualunque.* Nota di TOMMASO BOGGIO, presentata dal Corrispondente G. MORERA.

Nel § 43 della *Théorie de l'Elasticité des corps solides* (1) il Clebsch si occupa della determinazione dello stato d'equilibrio di una piastra cilindrica, di grossezza finita, sulla cui superficie laterale agiscono delle forze, parallele alle basi, disposte simmetricamente (per ogni generatrice) rispetto alla sezione media della piastra, in modo che esse non tendano a produrre che estensioni o contrazioni, senza alcuna torsione o flessione.

La risoluzione di tale problema dipende dalla conoscenza di due certe funzioni φ, ψ, che il Clebsch determina (op. cit. § 44), nel solo caso di una piastra circolare, ricorrendo a sviluppi in serie, il che conduce a calcoli assai complicati.

In questa Nota, trasformo dapprima opportunamente le equazioni indefinite a cui soddisfanno le funzioni φ, ψ (§ 1), poi introducendo certe tre funzioni ausiliarie T_{11}, T_{12}, T_{22}, si trova che queste (limitatamente a due dimensioni) debbono soddisfare ad equazioni indefinite della stessa forma di quelle a cui soddisfanno le tre tensioni $T_{11}, T_{12}, \dots T_{33}$ nel caso di un corpo continuo, a tre dimensioni, e in equilibrio. In queste condizioni si possono allora applicare le eleganti formole stabilite dal prof. Morera per la soluzione generale delle equazioni indefinite dell'equilibrio di un corpo continuo, e si riconosce con ciò che le tre funzioni T_{11}, T_{12}, T_{22} anzidette possono sempre esprimersi mediante le derivate parziali seconde di una stessa funzione biarmonica; in tal caso le equazioni ai limiti acquistano (§ 2) una forma semplicissima, inquantochè, in ultima analisi, vengono ad esprimere che le derivate parziali, rispetto ad x e ad y di una certa funzione biarmonica debbono assumere, sul contorno, dei valori assegnati; e così la determinazione delle funzioni φ, ψ è ridotta alla questione, ormai classica, della ricerca della funzione biarmonica in un'area piana, nel caso in cui, sul contorno, si conoscono i valori assunti dalla funzione e dalla sua derivata normale: questione che si sa risolvere per un grandissimo numero di aree. Da questa funzione biarmonica si ottengono poi agevolmente (§ 3) le funzioni richieste φ, ψ.

Nella questione dianzi esposta, rientra pure quella relativa alla determinazione degli spostamenti longitudinali di una piastra isotropa piana, infinitamente sottile, assoggettata, sul contorno, a tensioni date, agenti nel piano

(1) Traduzione francese di Saint-Venant et Flamant (Paris, a. 1883).

della piastra (§ 4), poichè le equazioni indefinite dell'equilibrio sono le stesse di quelle del problema precedente, mentre invece le equazioni ai limiti ne sono un caso particolare.

Per ultimo faccio vedere (§ 5) come un'altra questione sulle piastre cilindriche trattata dal Clebsch (op. cit., § 41), e da lui risolta nel solo caso di una piastra circolare, mediante sviluppi in serie (id. § 42), si possa subito ricondurre al problema di Dirichlet.

1. Sia σ la sezione retta della piastra cilindrica che si considera, e diciamo s il contorno di σ.

Le funzioni φ, ψ (di cui sopra), devono soddisfare, nei punti di σ, alle alle equazioni indefinite [op. cit., § 43, eq. (154)]:

$$(1)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial^2\varphi}{\partial x^2}+\dfrac{1-\varkappa}{2}\dfrac{\partial^2\varphi}{\partial y^2}+\dfrac{1+\varkappa}{2}\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial y}=0 \\[2ex] \dfrac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\dfrac{1-\varkappa}{2}\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\dfrac{1+\varkappa}{2}\dfrac{\partial^2\varphi}{\partial x\,\partial y}=0, \end{cases}$$

e nei punti di s alle equazioni ai limiti [id., eq. (154)]:

$$(2)\qquad \begin{cases} \left[\left(\dfrac{\partial\varphi}{\partial x}+\varkappa\dfrac{\partial\psi}{\partial y}\right)+a\left(\dfrac{\partial^3\varphi}{\partial x^3}+\dfrac{\partial^3\psi}{\partial x^2\,\partial y}\right)\right]\dfrac{dx}{dn}+ \\[2ex] \qquad +\left[\dfrac{1-\varkappa}{2}\left(\dfrac{\partial\varphi}{\partial y}+\dfrac{\partial\psi}{\partial x}\right)+a\left(\dfrac{\partial^3\varphi}{\partial x^2\,\partial y}+\dfrac{\partial^3\psi}{\partial x\,\partial y^2}\right)\right]\dfrac{dy}{dn}=\Phi, \\[2ex] \left[\dfrac{1-\varkappa}{2}\left(\dfrac{\partial\varphi}{\partial y}+\dfrac{\partial\psi}{\partial x}\right)+a\left(\dfrac{\partial^3\varphi}{\partial x^2\,\partial y}+\dfrac{\partial^3\psi}{\partial x\,\partial y^2}\right)\right]\dfrac{dx}{dn}+ \\[2ex] \qquad +\left[\left(\varkappa\dfrac{\partial\varphi}{\partial x}+\dfrac{\partial\psi}{\partial y}\right)+a\left(\dfrac{\partial^3\varphi}{\partial x\,\partial y^2}+\dfrac{\partial^3\psi}{\partial y^3}\right)\right]\dfrac{dy}{dn}=\Psi, \end{cases}$$

ove $\varkappa$ è una costante dipendente dalla natura della piastra, n è la normale interna, $a=\dfrac{kh^2}{4}$, h essendo la grossezza della piastra (cioè la distanza delle sue due basi), e Φ, Ψ sono funzioni conosciute in ogni punto di s, e che soddisfanno alle equazioni [id., § 44, pag. 329)]:

$$(3)\qquad \int_s \Phi\,ds=0\quad,\quad \int_s \Psi\,ds=0\quad,\quad \int_s (y\Phi-x\Psi)\,ds=0,$$

le quali esprimono, in sostanza, che le forze esterne, agenti sulla piastra, si fanno equilibrio.

Le (1) possono ancora scriversi:

$$(4)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{\partial \varphi}{\partial x}+\varkappa\,\dfrac{\partial \varphi}{\partial y}\right)+\dfrac{1-\varkappa}{2}\,\dfrac{\partial}{\partial y}\left(\dfrac{\partial \varphi}{\partial y}+\dfrac{\partial \psi}{\partial x}\right)=0 \\ \dfrac{\partial}{\partial y}\left(\varkappa\,\dfrac{\partial \varphi}{\partial x}+\dfrac{\partial \psi}{\partial y}\right)+\dfrac{1-\varkappa}{2}\,\dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{\partial \varphi}{\partial y}+\dfrac{\partial \psi}{\partial x}\right)=0\,, \end{cases}$$

perciò introducendo le tre funzioni T_{11}, T_{12}, T_{22} definite dalle formole:

$$(5)\qquad \begin{cases} T_{11}=\dfrac{\partial \varphi}{\partial x}+\varkappa\,\dfrac{\partial \psi}{\partial y} \\ T_{12}=\dfrac{1-\varkappa}{2}\left(\dfrac{\partial \varphi}{\partial y}+\dfrac{\partial \psi}{\partial x}\right) \\ T_{22}=\varkappa\,\dfrac{\partial \varphi}{\partial x}+\dfrac{\partial \psi}{\partial y} \end{cases}$$

avremo dalle (4):

$$(6)\qquad \frac{\partial T_{11}}{\partial x}+\frac{\partial T_{12}}{\partial y}=0\quad,\quad \frac{\partial T_{12}}{\partial x}+\frac{\partial T_{22}}{\partial y}=0\,;$$

ponendo poi:

$$(7)\qquad T=T_{11}+T_{22}\,,$$

segue subito dalle (5):

$$(8)\qquad T=(1+\varkappa)\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}+\frac{\partial \psi}{\partial y}\right);$$

ora dalle (1) derivando rispetto ad x e ad y e poi sommando, risulta che il secondo membro della (8) è funzione armonica, perciò:

$$(9)\qquad \Delta_2 T=0\quad,\quad \left(\Delta_2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right).$$

Ciò posto, possiamo ottenere delle espressioni assai semplici per le funzioni T_{11}, T_{12}, T_{22} applicando la proprietà seguente:

La soluzione più generale delle equazioni (6) *è data dalle formole* [1]:

$$(10)\qquad T_{11}=\frac{\partial^2 U}{\partial y^2}\quad,\quad T_{12}=-\frac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial y}\quad,\quad T_{22}=\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\,,$$

ove $U(x,y)$ è una funzione arbitraria.

Poichè dalle (10), (7) si ha:

$$(11)\qquad T=\Delta_2 U\,,$$

ricordando la (9) si conclude che *la funzione* U *deve essere biarmonica.*

[1] Queste formole sono un caso particolare di quelle stabilite dal prof. Morera nella sua Nota: *Soluzione generale delle equazioni indefinite dell'equilibrio di un corpo continuo* (Rendiconti di questa R. Accademia, vol. I, 1° sem. 1892, pag. 234).

Si tratta ora di determinare la funzione biarmonica U. Vediamo perciò a quali equazioni ai limiti essa soddisfa.

2. Le equazioni ai limiti (2) introducendo le (5), (8) possono scriversi:

$$\begin{cases} \left(T_{11} + b \dfrac{\partial^2 T}{\partial x^2}\right) \dfrac{dx}{dn} + \left(T_{12} + b \dfrac{\partial^2 T}{\partial x \, \partial y}\right) \dfrac{dy}{dn} = \Phi \\ \left(T_{12} + b \dfrac{\partial^2 T}{\partial y \, \partial x}\right) \dfrac{dx}{dn} + \left(T_{22} + b \dfrac{\partial^2 T}{\partial y^2}\right) \dfrac{dy}{dn} = \Psi , \end{cases} \qquad \left(b = \frac{a}{1 + \varkappa}\right)$$

e adoperando le (10) e la (9):

$$(2') \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial^2 (U - bT)}{\partial y^2} \dfrac{dx}{dn} - \dfrac{\partial^2 (U - bT)}{\partial x \, \partial y} \dfrac{dy}{dn} = \Phi \\ -\dfrac{\partial^2 (U - bT)}{\partial x \, \partial y} \dfrac{dx}{dn} + \dfrac{\partial^2 (U - bT)}{\partial x^2} \dfrac{dy}{dn} = \Psi . \end{cases}$$

Se ora si pone:

$$(12) \qquad V = U - bT,$$

la V sarà, come la U, biarmonica; attribuendo poi al contorno s di σ un verso positivo individuato dalle formole:

$$(13) \qquad \frac{dx}{ds} = -\frac{dy}{dn} \quad , \quad \frac{dy}{ds} = \frac{dx}{dn} ,$$

le equazioni (2′) potranno scriversi:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial y}\left(\dfrac{\partial V}{\partial y}\right) \dfrac{dy}{ds} + \dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{\partial V}{\partial y}\right) \dfrac{dx}{ds} = \Phi \\ \dfrac{\partial}{\partial y}\left(\dfrac{\partial V}{\partial x}\right) \dfrac{dy}{ds} + \dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{\partial V}{\partial x}\right) \dfrac{dx}{ds} = -\Psi , \end{cases}$$

cioè

$$\frac{d}{ds}\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right) = \Phi \quad , \quad \frac{d}{ds}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right) = -\Psi ;$$

è lecito evidentemente aggiungere la condizione che in un punto P_0 del contorno sia:

$$(14) \qquad \frac{\partial V}{\partial x} = 0 \quad , \quad \frac{\partial V}{\partial y} = 0 ,$$

e allora integrando avremo, in un altro punto qualunque P di s:

$$(15) \qquad \frac{\partial V}{\partial y} = \int_{P_0}^{P} \Phi \, ds = G \quad , \quad \frac{\partial V}{\partial x} = -\int_{P_0}^{P} \Psi \, ds = F ,$$

ove F, G indicano funzioni completamente conosciute dell'arco s. Dalle prime due delle (3) risulta poi che ritornando nel punto P_0 dopo aver percorso l'intero contorno s, si ritroveranno per $\frac{\partial V}{\partial x}$, $\frac{\partial V}{\partial y}$ i valori (14), cioè queste funzioni assumeranno un solo valore in ogni punto di s.

Si può ancora porre la condizione che nel punto P_0 debba essere $V = 0$, allora il valore della funzione V, in un punto qualunque P' di s, sarà dato dalla formola:

$$V = \int_{P_0}^{P'} \left(\frac{\partial V}{\partial x} dx + \frac{\partial V}{\partial y} dy \right),$$

cioè, per le (15):

$$V = \int_{P_0}^{P'} (F\, dx + G\, dy). \tag{15_1}$$

Affinchè, al solito, ritornando nel punto P_0 dopo aver percorso l'intero contorno, si ritrovi per V il valore 0, dovrà essere:

$$\int_s (F\, dx + G\, dy) = 0,$$

ossia, integrando per parti:

$$\int_s \left(x \frac{dF}{ds} + y \frac{dG}{ds} \right) ds = 0,$$

e questa condizione è verificata, perchè adoperando le (15) essa si riduce all'ultima delle (3).

Dalle (15) si ha poi evidentemente:

$$\frac{dV}{dn} = F \frac{dx}{dn} + G \frac{dy}{dn}. \tag{16}$$

Le (15_1), (16) forniscono quindi, per ogni punto di s, il valore della funzione V e della sua derivata normale, e poichè la V, come si vide, è biarmonica, essa risulta da queste condizioni perfettamente determinata in tutta l'area σ. La funzione V si sa effettivamente costruire per molte classi di aree [1]; nel caso poi in cui l'area data è un cerchio [2], o si può rappresentare conformemente su un cerchio con polinomi interi [3], o più

[1] Levi-Civita, *Sull'integrazione dell'equazione*, $\Delta_2 \Delta_2 u = 0$ (Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino, vol. 33, a. 1898).

[2] Lauricella, *Integrazione dell'equazione* $\Delta^2(\Delta^2 u) = 0$ *in un campo di forma circolare* (id., vol. 31, a. 1896).

[3] Almansi, *Integruzione della doppia equazione di Loplace* (Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. IX, 1° sem., 1900).

generalmente con funzioni razionali [1], essa risulta espressa con integrali definiti.

Ritenendo quindi conosciuta la V, avremo dalla (12) ricordando le (11), (9):

$$T = \Delta_2 V;$$

la funzione T è così già conosciuta, e per conseguenza la (12) ci darà la funzione U. Dopo ciò le (10) forniscono senz'altro le funzioni T_{11}, T_{12}, T_{22}.

3. Vediamo ora come si possano ottenere le funzioni φ, ψ. Si può intanto osservare che dalle (5) si ha:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{1}{1-\varkappa^2}(T_{11} - \varkappa T_{22}); \tag{17}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial y} = \frac{1}{1-\varkappa^2}(T_{22} - \varkappa T_{11}). \tag{18}$$

D'altra parte ponendo:

$$T' = (1+\varkappa)\left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} - \frac{\partial \psi}{\partial x}\right)$$

e ricordando la (8) si ha facilmente dalle (4):

$$\frac{2}{1-\varkappa}\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial T'}{\partial y} = 0 \quad , \quad \frac{2}{1-\varkappa}\frac{\partial T}{\partial y} - \frac{\partial T'}{\partial x} = 0,$$

le quali mostrano che si può porre:

$$T' = \frac{2}{1-\varkappa} T_0 - 2\omega(1+\varkappa);$$

ove T_0 è la funzione armonica coniugata di T (e quindi sarà pure conosciuta) ed ω è una costante arbitraria; si ha quindi la nuova equazione:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial y} - \frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{2}{1-\varkappa^2} T_0 - 2\omega.$$

Da questa e dalla seconda delle (5) si ha subito:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{1}{1-\varkappa^2}[(1+\varkappa) T_{12} + T_0] - \omega \tag{19}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{1}{1-\varkappa^2}[(1+\varkappa) T_{12} - T_0] + \omega. \tag{20}$$

[1] Boggio, *Sull'equilibrio delle membrane elastiche piane* (Atti del R. Istituto Veneto, t. LXI, parte 2ª, a. 1902).

Dalle equazioni (17), (19) dobbiamo ora ricavare la funzione φ. Osserviamo perciò che i secondi membri di esse sono effettivamente le derivate rispetto ad x e ad y di una stessa funzione; infatti si ha:

$$\frac{\partial}{\partial y}(T_{11} - \varkappa T_{22}) = \frac{\partial}{\partial x}[(1+\varkappa) T_{12} + T_0],$$

perchè quest'equazione può scriversi:

$$\frac{\partial}{\partial y}(T - T_{22} - \varkappa T_{22}) = (1+\varkappa)\frac{\partial T_{12}}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial y},$$

la quale è identica in virtù delle (6). Da tali equazioni si può pertanto ricavare la φ e si avrà un risultato della forma:

$$\varphi = W_1 - \omega y + c_1, \tag{21}$$

W_1 essendo una funzione nota di x, y, e c_1 una costante arbitraria.

Similmente si riconosce che i secondi membri delle (20), (18) sono le derivate rispetto ad x e ad y di una stessa funzione, perciò da tali equazioni si ricaverà per ψ un'espressione della forma:

$$\psi = W_2 + \omega x + c_2, \tag{22}$$

ove W_2 è una funzione nota di x, y, e c_2 una costante arbitraria.

Le formole (21), (22) *risolvono perciò la questione proposta.*

4. Consideriamo ora una piastra elastica, isotropa, piana, infinitamente sottile, non soggetta a forze di massa, il cui contorno sia sollecitato da forze date, agenti nel piano della piastra, e di cui denoteremo con Φ, Ψ le componenti (le quali dovranno soddisfare alle equazioni (3)).

Se φ, ψ indicano le componenti dello spostamento di un punto qualunque della piastra, queste funzioni devono, come è noto [1], soddisfare, in ogni punto della piastra, alle equazioni indefinite (4) e nei punti del contorno alle equazioni che si ottengono dalle (2) ponendovi $a = 0$ e leggendo nel secondo membro $\alpha\Phi, \alpha\Psi$, ove α è una costante.

Si conclude pertanto che il problema di determinare gli spostamenti φ, ψ è un caso particolare di quello trattato nei §§ precedenti, e perciò si può risolvere col procedimento ivi esposto.

Questo problema è pure stato trattato dal Clebsch (op. cit., § 74) nel caso di un'area circolare, adoperando sviluppi in serie.

[1] Oltre ai trattati classici di Clebsch, Mathieu, Voigt, Love, ecc., cfr. pure Marcolongo, *Teoria matematica della elasticità*, parte 2ª, pag. 66 (Lezioni litografate, Messina, a. 1903); Hadamard, *La théorie des plaques élastiques planes*, § VI (Transactions of the American mathematical Society, vol. 3°, a. 1902).

5. Nell'opera già citata il Clebsch si occupa (§ 41) di un'altra questione relativa alla deformazione dei cilindri, la quale si riduce alla determinazione di due funzioni u, v che, nei punti di una sezione retta σ del cilindro, verificano le equazioni indefinite:

$$\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}=0 \quad ; \quad \frac{\partial u}{\partial y}-\frac{\partial v}{\partial x}=0, \tag{23}$$

e nei punti del contorno s di σ soddisfanno all'equazione ai limiti:

$$u\frac{dx}{dn}+v\frac{dy}{dn}=\Phi, \tag{24}$$

Φ essendo una funzione (nota) che ha per espressione:

$$\Phi=\mathrm{N}-\frac{1}{2\mathrm{A}}\left(x\frac{dx}{dn}+y\frac{dy}{dn}\right)\int_s \mathrm{N}\,ds \text{ (1)}, \tag{25}$$

ove N è una funzione data nei punti di s, ed A è l'area di σ.

La determinazione delle funzioni u, v è stata fatta dal Clebsch nel solo caso di un'area circolare (op. cit., § 42) e con sviluppi in serie; è però facile mostrare come tali funzioni possano ottenersi agevolmente risolvendo il problema di Dirichlet per l'area σ.

Intanto dalle (23) risulta notoriamente che si può porre:

$$u=\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial y} \quad , \quad v=-\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial x}, \tag{26}$$

ove U è una funzione armonica di x, y; la (24) diventa allora, ricordando anche le (13):

$$\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial x}\frac{dx}{ds}+\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial y}\frac{dy}{ds}=\Phi,$$

cioè:

$$\frac{d\mathrm{U}}{ds}=\Phi;$$

si può porre la condizione che in punto qualunque P_0 di s sia $\mathrm{U}=0$, allora avremo in un altro punto qualunque P del contorno:

$$\mathrm{U}=\int_{\mathrm{P}_0}^{\mathrm{P}}\Phi\,ds, \tag{27}$$

e questa funzione assumerà effettivamente un sol valore in ogni punto di s, se è soddisfatta la condizione

$$\int_s \Phi\,ds=0; \tag{28}$$

(1) Clebsch, op. cit., § 41, eq. (147) bis.

ora ponendo, per brevità, $C = \int_s N ds$, si ha dalla (25):

$$\int_s \Phi ds = C - \frac{C}{2A}\left(\int_s x \frac{dx}{dn} ds + \int_s y \frac{dy}{dn} ds\right),$$

e trasformando gli $\int_s$ del secondo membro in $\int_\sigma$ si trova che ciascuno di essi vale A, perciò il secondo membro è 0, cioè è verificata la (28).

La questione proposta è quindi ridotta alla determinazione della funzione U, armonica in σ, e che sul contorno s assume i valori dati dalla (27), e ciò costituisce appunto il problema di Dirichlet per l'area σ.

Ottenuta la funzione U, le (26) ci faranno conoscere le funzioni u, v che risolvono il problema considerato.

Aeronautica. — *Sulla stabilità dei dirigibili.* Nota di G. A. Crocco, presentata dal Socio P. Blaserna.

Il colonnello Renard presentava tempo fa all'Accademia delle Scienze di Parigi [1] una Nota sulla stabilità dei dirigibili nella quale riferiva di alcuni suoi esperimenti su modelli di palloni fusiformi trattenuti per un asse baricentrico fisso ed esposti innanzi alla corrente d'aria costante di un ventilatore. L'eminente aeronauta era per essi condotto a riconoscere nel movimento di un aerostato allungato l'esistenza di una coppia perturbatrice dovuta alle pressioni dell'aria, alla quale faceva riscontro una coppia raddrizzante dovuta alla forza sostentatrice del gaz; tali da determinare e mantenere nel sistema volante un movimento rotatorio attorno al centro di gravità, analogo al *beccheggio* delle navi. Queste due coppie di contrario effetto, potendo negli esperimenti ritenersi proporzionali ad una medesima funzione dell'angolo di cui s'inclinava l'asse del modello sulla direzione del vento, la coppia di raddrizzamento risultante poteva calcolarsi dalla semplice somma algebrica dei coefficienti di cui uno funzione della velocità del vento, l'altro costante. Ne conseguiva l'esistenza di un valore della velocità, detto dal Renard *velocità critica*, pel quale la coppia di raddrizzamento svaniva e al di là del quale mutava di segno.

Il sommo aeronauta trasportandosi col pensiero dalle esperienze sopra un modello al caso di un dirigibile idealmente scevro di altre azioni perturbatrici che navigasse nel libero cielo, era condotto alla immediata conclusione che un aerostato di comune forma dovesse ritenersi al di là della *velocità critica* instabile ed ingovernabile; e che pertanto il problema della

[1] Comptes Rendus, 23 nov. 1903.

dirigibilità dovesse mutare indirizzo. In un'altra Nota [1] il colonnello Renard indicava poi alcuni sistemi fondati sull'impiego di grandi piani di coda, mediante i quali si potevano allontanare a volontà del costruttore i limiti così imposti alla stabilità dei dirigibili.

Ci è sembrato che di simili importanti deduzioni non fosse inutile ricercare una dimostrazione, ed abbiamo tentato di farlo ponendo il problema in termini più prossimi al vero; ma a nostra sorpresa la dimostrazione ci è riuscita affatto negativa portandoci innanzi a fenomeni assai più complessi che non apparisca dalle considerazioni precedenti. Non abbiamo però la pretesa, nell'esporre in questa succinta Nota il nostro pensiero, di avere risoluta una così delicata questione: crediamo solo di essere riusciti a presentarla sotto forma quanto meno imperfetta, nella speranza che ulteriori studî e razionali esperienze possano meglio definirla.

Faremo, col Renard, le ipotesi che la traiettoria del mobile aereo in considerazione sia compresa in un piano verticale; che in questo sempre rimanga il piano di simmetria del sistema; e che non si abbia a considerare altro movimento rotatorio oltre quello di beccheggio. Sarà supposta costante la forza sostentatrice del gaz, e costantemente eguale al peso del sistema; e l'inviluppo delle sue linee d'azione durante il beccheggio sarà considerato ridursi al centro di gravità, G_1, dell'aerostato. Indicheremo con G il centro di gravità di tutto il sistema.

Se $\varphi = F_1(t)$ indica l'angolo dell'asse di rivoluzione AG_1 dell'aerostato con la direzione, v, della sua velocità di cammino, la coppia di rovesciamento, indicata dal Renard, potrà scriversi per piccoli angoli:

$$C_1 = nv^2\varphi \tag{1}$$

dove n rappresenta una costante per un dato tipo di dirigibile e per date dimensioni di questo. La coppia C_1 è dovuta ad una forza, f, risultante delle pressioni dinamiche dell'aria sull'aerostato, la cui direzione, quando φ è diverso da zero, si allontana da quella dell'asse per la dissimetria con la quale il dirigibile colpisce l'aria nel suo moto. Sia A il punto, all'innanzi di G_1, ove f taglia l'asse; e si indichi con l la distanza AG_1.

Se f si immagina decomposta in una componente normale all'asse, f_1, ed in una assiale, f_2; e se si suppone che quest'ultima sia continuamente corretta dalla spinta di un propulsore elasticissimo, e che non esista alcuna coppia dovuta a eccentricità di questa spinta; non rimarrà da considerare che la componente f_1: onde, per limitati valori del beccheggio, sarà permesso di supporre costante la velocità, v, di traslazione. Tutte le precedenti ipotesi sono implicite nelle considerazioni del Renard.

[1] Comptes Rendus, 7 dicembre 1904.

La coppia C_1 potrà infine esprimersi col prodotto $f_1 l$; e, ponendo per l un conveniente valor medio, potrà ricavarsi dalla (1):

$$f_1 = kv^2\varphi \tag{2}$$

ove k è una costante. Ciò equivale ad aver posto $n = kl$.

Sia adesso $\vartheta = F_2(t)$ la funzione esprimente il beccheggio dell'aerostato, e si misurino gli angoli ϑ sull'orizzonte. La coppia raddrizzante dovuta alla forza sostentatrice del gaz potrà scriversi, per piccoli angoli

$$C_2 = m\gamma\delta\vartheta \tag{3}$$

ove m designa la massa del sistema aereo, γ l'accelerazione della gravità, e δ la distanza fra i centri d gravità G_1 e G. Nelle esperienze del Renard si ha forzosamente $\varphi = \vartheta$; onde sono direttamente comparabili tra di loro, come si è accennato le coppie C_1 e C_2. Ma allorchè il pallone è libero nello spazio da qualunque reazione di vincolo esso subisce, sotto l'azione della forza f_1, un movimento verticale $= F_3(t)$ la cui velocità, $\frac{dz}{dt}$, componendosi con la velocità di traslazione orizzontale, dà una risultante, indicata con v, il cui angolo con l'orizzonte, $\beta = F_4(t)$ non è più costante. In questo caso si avrà

$$\varphi = \vartheta - \beta \tag{4}$$

e le coppie C_1, C_2 saranno tanto meno comparabili, a priori, tra di loro, quanto più nella eguaglianza $C = f_1 l$ prevarrà il fattore f_1.

Un'altra considerazione porta le nostre conclusioni a divergere da quelle del Renard: e, cioè, l'esistenza di una terza coppia, C_3, sfuggita al Renard, inerente alla natura del fenomeno in discorso e che vi rappresenta una parte principale. Questa coppia, di essenza dinamica per rapporto al beccheggio, e sempre a questo contraria in modo da ammorzarlo, non è trascurabile quando il dirigibile oscilli in aria calma; e assume poi notevoli valori durante il moto. Per un piano che oscillasse secondo la funzione ϑ attorno ad un asse normale alla velocità v di strascinamento, la coppia C_3 si dimostra data, per elevati valori di v, da

$$C_3 = sv\frac{d\vartheta}{dt} \tag{5}$$

ove s è una costante. Nel caso complesso dell'aerostato si potrà ritenere per C_3 la (5), adottando per s un conveniente valor medio. Porremo $s = kr^2$, ove k ha lo stesso significato e lo stesso valore della (2) ed r risulta una *lunghezza*.

Ritenendo infine per piccoli angoli

$$\beta = \frac{1}{v} \frac{dz}{dt} \tag{6}$$

potremo con l'uso delle (1), (2), (3), (4), (5), (6) esprimere i principali elementi del problema in funzione di ϑ e β, e delle loro derivate. Ci sarà così permesso, sempre nella considerazione di piccoli angoli, di scrivere le equazioni differenziali simultanee del beccheggio e del movimento verticale, alle quali, per le precedenti ipotesi, abbiamo ridotto la questione.

Se j rappresenta il momento d'inerzia del sistema aereo rispetto all'asse baricentrico normale al piano di simmetria, l'equazione del beccheggio potrà scriversi:

$$j \frac{d^2 \vartheta}{dt^2} + kr^2 v \frac{d\vartheta}{dt} + m\gamma\delta\,\vartheta - klv^2 (\vartheta - \beta) = 0 \tag{7}$$

e quella del movimento verticale:

$$mv \frac{d\beta}{dt} - kv^2(\vartheta - \beta) = 0 \tag{8}$$

Il sistema delle (7) e (8) si risolve agevolmente eliminando β o ϑ; e fornisce in entrambi i casi una medesima equazione differenziale lineare senza secondo membro, che, nel caso in cui si elimini β, è:

$$\frac{d^3\vartheta}{dt^3} + a \frac{d^2\vartheta}{dt^2} + b \frac{d\vartheta}{dt} + c\vartheta = 0. \tag{9}$$

I coefficienti a, b, c sono funzioni di v della forma:

$$\begin{cases} a = k_1 v \,, \\ b = k_2 - k_3 v^2 \,, \\ c = k_4 v \,, \end{cases} \tag{10}$$

e le costanti k_1, k_2, k_4 sono sempre positive.

L'integrale generale della (9) si presenterà sotto forma di una somma di esponenziali reali, o di esponenziali reali e prodotti di esponenziali reali per funzioni trigonometriche a seconda che le radici della equazione algebrica

$$x^3 + ax^2 + bx + c = 0 \tag{11}$$

saranno reali o, in parte, immaginarie. È chiaro che se tutti gli esponenti che figurano nella espressione di ϑ sono negativi, il beccheggio, iniziato da cause perturbatrici sulle quali è ozioso fare ipotesi, tenderà praticamente ad

estinguersi, e il moto del dirigibile potrà essere considerato stabile in modo assoluto. Che ove alcuno degli esponenti sia per contro positivo, si dovrà dubitare in pratica della stabilità del sistema. Il problema della stabilità rimane così ridotto alla ricerca del segno delle radici reali di (11) e della parte reale delle sue radici immaginarie.

Si riconosce subito l'esistenza di una radice negativa, x_1. Le altre due x_2, x_3 sono entrambe del medesimo segno, se reali. Onde, scrivendo

$$x_2 + x_3 = 2\alpha\,,$$

ove α indicherà la parte reale delle radici, se queste sono complesse, basterà ricercare il segno di α. Dalla nota relazione

$$x_1 + x_2 + x_3 = -a$$

si trarrà

$$2\alpha = -a - x_1$$

e si avrà α positivo, nullo o negativo recondo che la espressione

$$c - ab \tag{12}$$

risultato della sostituzione $x = -a$ nel primo membro della (11) sarà essa stessa positiva, nulla o negativa.

Sostituendo nella (12) le (10), la condizione di stabilità così determinata diviene:

$$k_1 k_3 v^2 - (k_1 k_2 - k_4) < 0\,; \tag{13}$$

e in essa, sostituendo ai simboli k i loro valori in funzione degli elementi del pallone, riconoscesi che il secondo termine è essenzialmente positivo. Se, pertanto, si ha $k_3 \leqq 0$ la (3) è sempre sodisfatta. Nel caso invece in cui sia $k_3 > 0$ la (13) definisce un valore, v_c, di v al disotto del quale è egualmente sodisfatta. Questo valore di v, che potrà effettivamente chiamarsi *velocità critica*, risulta, espresso in funzione degli elementi del pallone, da

$$v_c^2 = \frac{\gamma\delta m^2}{k(ml - kr^2)} \frac{r^2}{r^2 + \varrho^2} \tag{14}$$

ove ϱ è il raggio d'inerzia definito dalla posizione $j = m\varrho^2$; laddove il valore di v denominato velocità critica dal Renard è dato semplicemente da

$$v_c'^2 = \frac{\gamma\delta m}{kl}\,.$$

L'esame della (14) porta alla inattesa conclusione che la stabilità dei dirigibili non dipenderebbe tanto dalle relazioni fra δ ed l, quanto da

quelle fra ml e kr^2. Ove r fosse per avventura nullo (nè è difficile immaginare sistemi ove sia piccolissimo) il dirigibile potrebbe essere instabile anche alle minime velocità; laddove per convenienti valori di r il dirigibile rimarrebbe stabile fino a velocità di gran lunga superiori alla velocità critica del Renard. La stabilità sarebbe poi teoricamente senza limiti qualora si avesse $ml \leqq kr^2$.

Sulle relazioni fra l ed r non si hanno ancora sperimentali notizie; nè sul valore di l. Le sovraesposte conclusioni hanno quindi bisogno di ricerche sperimentali, perchè ne sia definita la portata: è però facile riconoscere che si può in pratica accrescere kr^2 con l'uso precisamente di quei *piani di coda* che il Renard adopera per diminuire l. Questo nuovo aspetto sotto il quale si presenta l'azione dei piani di coda ne modifica sensibilmente il beneficio; e conduce alla conclusione che superfici di gran lunga inferiori a quelle preconizzate dal Renard sono sufficienti ad assicurare ai dirigibili allungati una stabilità teoricamente illimitata. Per il dirigibile « la France » risulterebbero sufficienti da cinque a sei metri quadrati di pinne caudali, in luogo dei trentotto richiesti dai calcoli del Renard.

Esaminando i casi di immaginarietà delle radici, non è difficile riconoscere come, teoricamente, sia possibile trovarsi in presenza di singolari fenomeni che meritano un ulteriore studio. Nel caso più comune in cui — durante il campo della stabilità cioè fra $v = 0$ e $v = v_c$ — il moto del dirigibile rimanga quasi *periodico*, gli angoli ϑ e φ si potranno esprimere, convenientemente mutando l'origine dei tempi, mediante le funzioni:

$$\vartheta = Ae^{xt} + Be^{\alpha t}\cos\beta t$$
$$\varphi = Ce^{xt} + De^{\alpha t}\cos(\beta t + \xi)$$

nelle quali x_1 ed α sono sempre negativi; A e B rappresentano costanti derivate dalle ipotesi *iniziali* circa il moto; C e D sono legate ad A e B da agevoli relazioni; e l'angolo ξ, facile a determinarsi, definisce una differenza di fase fra φ e ϑ, che è anche differenza di fase fra C_1 e C_2, rispettivamente proporzionali a questi angoli. In tale differenza di fase, non mai nulla, va ricercata la ragione fisica del fatto singolare che il beccheggio possa rimanere stabile anche quando il massimo valore di C_1 superi il massimo valore di C_2.

Fisica. — *Intorno ad alcuni semplici strumenti per l'esatta verificazione dell'ora.* Nota di G. Guglielmo, presentata dal Socio P. Blaserna.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisica. — *Sulla fluorescenza del vapore di sodio* [1]. Nota del dott. L. Puccianti, presentata dal Socio A. Ròiti.

1. E. Wiedemann e C. Schmidt in due dei loro lavori [2] sulla fluorescenza dei vapori studiarono il vapore di sodio col metodo seguente. Nel collo di un palloncino di vetro votato d'aria e chiuso alla fiamma era stato posto un po' di sodio metallico il quale col riscaldamento sviluppava vapore che riempiva il palloncino. Su di esso veniva con una lente concentrata la luce solare in un cono che presentava una bella luminosità fluorescente verde, la quale esaminata allo spettroscopio si mostrava composta di una larga banda verde scannellata, di un'altra banda rossa più difficile a risolvere e della riga D (pare che lo spettroscopio da essi usato non scomponesse quest'ultima).

Quanto alla relazione fra la luce emessa e la eccitatrice il cui studio è molto difficile, gli autori da alcune loro esperienze conclusero solo non potervi essere notevoli divergenze dalla regola di Stokes.

Altre ricerche sull'argomento son dovute a R. Wood [3]. Dapprima egli sperimentò mediante tubi di vetro o di ferro in cui un po' di sodio veniva riscaldato in corrente di idrogeno e formava una piccola nube di vapore denso sulla quale veniva concentrata la luce. E così ottenne dei risultati simili a quelli di Wiedemann e Schmidt. Egli si occupò anche della questione importante, se la riga D fosse prodotta dalla luce di uguale lunghezza d'onda, nel qual caso si poteva pensare di essere addirittura in presenza delle onde secondarie dei risonatori che producono la riga invertita. È noto che tali onde secondarie non sono mai state osservate in altri modi [4] e che d'altra parte se non si vuol rinunziare ai più universalmente accettati concetti elettromagnetici, anzi ai semplici modelli cinematici per l'assorbimento delle righe spettrali, bisogna pure ammettere che debbano esistere, per quanto la teoria [5] mostri che possono essere molto deboli rispetto alle onde incidenti.

Il Wood tentò adunque di risolvere la questione con schermi colorati interposti sul cammino dei raggi eccitatori. Uno schermo di cianina, il cui

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto Superiore di Firenze.

[2] Wiedemann, Ann. 57, 447, 1896. Verhandlungen d. Phys. Gesell. zu Berlin, Jahrg. 16, pag. 37, 1897.

[3] Phil. Mag. (6), *3*, 128 e 359, 1902. — Id. id. (6), *6*, 362, 1903.

[4] Già nel 1861 Miller aveva con resultato negativo ricercato se una fiamma con sodio emettesse lateralmente luce più intensa quando su di essa cadeva la luce di una lampada ad arco (Rep. Brit. Ass. 1861).

[5] Drude, Lehrbuch der Optik, pag. 492.

assorbimento occupava una regione non molto estesa intorno a D, toglieva solo appunto la riga D dalla luce fluorescente. Ciò potrebbe indurre a pensare che la questione andasse risoluta in senso affermativo, se non fosse che d'altra parte il Wood mette in dubbio la perfetta coincidenza della *stretta banda gialla* che egli osserva colla riga D.

Le ricerche che fece poi invece di avvicinarlo lo allontanarono dalla soluzione. Esse sono eseguite con un tubo a forma di ⊤ in ferro, chiuso alle tre estremità con vetri e votato d'aria. Il sodio era posto nel punto di incontro di due rami, la luce eccitatrice traversava l'apparecchio per il ramo principale e la emessa era osservata per il ramo laterale.

Con questo mezzo il Wood fece un accurato studio del resto dello spettro ma non osservò più la riga D e fu anzi indotto a dubitare delle precedenti esperienze. Veramente la causa della apparente mancanza della riga D era piuttosto da ricercare nel vapore di sodio che necessariamente si espandeva nei rami del tubo, i quali questa volta non contenevano un altro gas.

2. Tale considerazione mi decise a fare nuove esperienze servendomi del metodo di Wiedemann e Schmidt che evita o almeno diminuisce molto questa ultima causa di errore. Chè se i palloncini si alterano rapidamente per azione del sodio sulle pareti di vetro, è agevole farne un gran numero e rinnovarli continuamente per ovviare a tale inconveniente.

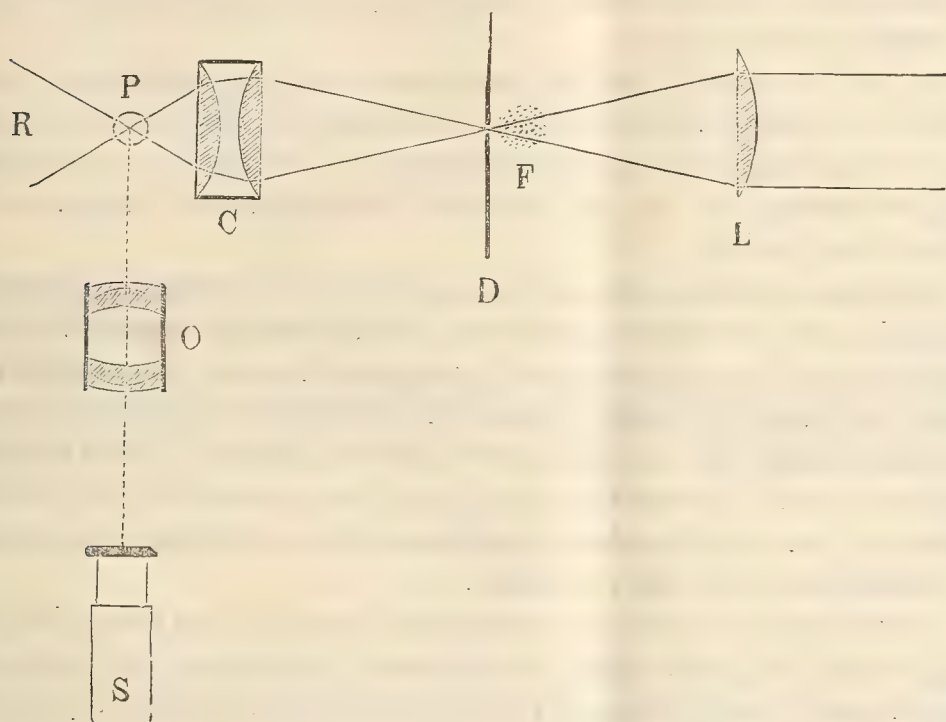
La disposizione era in sostanza la stessa di quella usata da Wiedemann e Schmidt: la luce solare mantenuta in direzione costante orizzontale da un'eliostata era fortemente concentrata sul palloncino, la luce emessa lateralmente dal cono di fluorescenza era raccolta da un obiettivo da proiezioni, e concentrata in un'immagine di detto cono sulla fenditura orizzontale di uno spettroscopio convenientemente disposto.

Usai successivamente tre apparecchi spettrali. Prima uno piccolo di Kirchhoff e Bunsen a un sol prisma molto luminoso e di limitata dispersione, che mi servì per le esperienze di orientamento. Poi uno spettrometro di Steinheil, munito di un prisma composto, che separava distintamente le due righe $D_1 D_2$.

Se si scalda gradatamente il palloncino (è quasi superfluo il dire che si rimane però sempre assai al disotto della temperatura capace di produrre essa una emissione luminosa) la densità del vapore di sodio cresce gradatamente e allo spettroscopio comparisce e si sviluppa lo spettro di fluorescenza; prima le righe $D_1 D_2$ fini e nette, poi il colonnato verde, e intanto le righe si espandono, si invertono e anche si indeboliscono per l'assorbimento del vapore, quando esso è molto denso; così che si osservano meglio con vapore poco denso.

Io non ho nelle mie esperienze vista la banda rossa, nè veramente ho cercato in modo speciale di ottenerla, perchè il mio obiettivo principale erano le righe $D_1 D_2$. Non ho mancato di assicurarmi che queste non provengono dalla fiamma che serve a scaldare il palloncino, ma dal vapore contenutovi.

3. Per ricercare se le righe D_1 D_2 sieno prodotte da luce uguale ad esse o no, ricorsi all'artificio di togliere dalla luce eccitatrice queste righe mediante una fiamma invertente ben carica. Osservo che le righe oscure solari sono sottili e la loro *ombra* contiene ancora luce assai intensa, come sempre le righe di Fraunhofer, mentre una fiamma può dare righe di assorbimento assai più larghe e che (se il fondo continuo è molto intenso, quale quello fornito dalla luce solare) si possono considerare come del tutto oscure.

Usai prima una piccola fiamma di gas illuminante fatto passare su sodio fortemente riscaldato; poi come più comoda una fiamma Bunsen caricata di

vapore di sodio per mezzo di una docetta di platino contenente il bromuro o il cloruro. Con questa feci la maggior parte delle osservazioni. Perchè tutta la luce traversasse la fiamma e questa non disturbasse colla sua radiazione, disposi gli apparecchi come indica la figura.

La luce solare mantenuta in direzione costante da un'eliostata veniva dalla lente L concentrata nell'apertura del diaframma D, immediatamente prima del quale si trovava la fiamma invertente F, e poi divergeva ma veniva di nuovo e più fortemente fatta convergere dalla doppia lente collettrice C sul palloncino P. L'obiettivo O contrava la luce di fluorescenza sulla fenditura S dello spettroscopio.

Se le righe D_1 D_2 di fluorescenza erano sottili in modo da non uscire dalle due piccole regioni spettrali assorbite, dalla fiamma si osservava che accendendo questa esse sparivano nettamente e ricomparivano subito spengendola.

Se esse invece (a causa della elevata densità) erano espanse in modo da estendersi assai più delle invertite prodotte dalla fiamma, accendendo questa si indebolivano notevolmente, ma ne rimaneva ancora traccia.

Sulla luce verde del colonnato la fiamma invertente non aveva alcuna azione.

4. Questa esperienza mette fuori di dubbio che la luce eccitatrice che produce le righe D_1 D_2 è appunto quella delle righe D_1 D_2 ugualmente espanse. E precisamente perchè si abbiano le due righe fluorescenti, bisogna e basta che la luce eccitatrice contenga vibrazioni uguali in periodo ad alcune almeno di quelle che il vapore è capace di emettere per fluorescenza nelle condizioni di densità in cui si trova.

E ciò è in armonia col ben noto principio del parallelismo tra assorbimento ed emissione, di cui la legge di Kirchhoff è l'espressione matematica nel caso delle emissioni di temperatura, e col principio della conservazione dell'energia, per cui una radiazione non può agire in nessun modo, se non viene assorbita.

Dal fatto poi che il colonnato verde e le due righe, corrispondenti entrambi all'assorbimento del vapore di sodio, sono nell'emissione per fluorescenza indipendenti fra di loro, discende come conseguenza naturale di considerare lo spettro complessivo del vapore di sodio come la sovrapposizione di due spettri di diversa natura (uno di primo e uno di secondo ordine) e dovuti a sistemi vibratori diversi, e riconnetterlo agli spettri che si osservano nei tubi di Plücker in cui si può, variando opportunamente le condizioni della scarica, far predominare o le righe o le bande.

Senza fare qui ipotesi sulla costituzione fisica delle due specie di vibratori [1] voglio solo notare che il meccanismo di produzione delle bande ha da essere molto complicato, quello delle righe assai più semplice e più facile a conoscere in qualche modo.

5. Dopo avere adunque espressa, come è detto sopra, la relazione tra i fenomeni da me osservati e i principî accettati universalmente, mi è parso interessante di cercare di essi un modello cinematico nel concetto della risonanza con produzione di onde secondarie, partendo dalle leggi delle oscillazioni libere e forzate quali sono esposte nel libro di Lord Rayleigh: *The Theory of Sound* [2].

Consideriamo adunque il vapore di sodio come costituito da un numero grandissimo di risonatori di due specie corrispondenti alle due righe.

[1] In questo riguardo sono interessanti i lavori di Stark: *Ueber die Entstehung der elektrischen Gasspektra*, Ann. d. Phys. *14*, 506, 1904; *Versuche über die Entstehung des Banden- und Linienspektrums*, Nachrichten v. d. Königl. Gesell. d. Wiss. zu Gottingen, Math.-Phis. Klasse 1904, Heft 3, pag. 205.

[2] Chapter III, pag. 43.

L'equazione del movimento di uno qualunque di essi sarà

$$(1) \qquad \frac{d^2u}{dt^2} + k\frac{du}{dt} + n^2u = \mathrm{E}\cos pt$$

dove u è lo spostamento al tempo t, k il coefficiente di smorzamento per attrito e per irradiazione, il periodo dell'oscillazione libera se non ci fosse lo smorzamento sarebbe $\frac{2\pi}{n}$, $\mathrm{E}\cos pt$ rappresenta la forza impressa al sistema dalle oscillazioni incidenti di periodo $\frac{2\pi}{p}$.

L'integrale della (1) è

$$u = \frac{\mathrm{E}}{\pm\sqrt{(n^2-p^2)^2+k^2p^2}}\left\{\cos(pt-\varepsilon) + \mathrm{A}e^{-\frac{1}{2}kt}\cos\left(\sqrt{n^2-\tfrac{1}{4}k^2}\,.\,t-\alpha\right)\right\}$$

dove: $\mathrm{tag}\,\varepsilon = \frac{kp}{n^2-p^2}$ e il radicale si deve prendere collo stesso segno di n^2-p^2.

Il movimento è adunque resultante di due oscillazioni pendolari, una sincrona della eccitatrice (oscillazione *forzata*) e l'altra (oscillazione *libera*) avente il periodo

$$\frac{2\pi}{\sqrt{n^2-\frac{1}{4}k^2}}.$$

A ed α sono definite dalle condizioni iniziali; se si suppone di partire dalla quiete nella posizione di equilibrio con p doco diverso da n e k piccolo, le condizioni saranno con grande approssimazione soddisfatte da

$$(2) \quad u = \frac{\mathrm{E}}{\pm\sqrt{(n^2-p^2)^2+k^2p^2}}\left\{\cos(pt-\varepsilon) - e^{-\frac{1}{2}kt}\cos\left(\sqrt{n^2-\tfrac{1}{4}k^2}\,.\,t-\varepsilon\right)\right\}$$

Il secondo termine entro parentesi dopo un tempo sufficientemente lungo diviene trascurabile e le oscillazioni compiute dal sistema sono soltanto le forzate.

La loro ampiezza sarà tanto maggiore quanto più p si avvicina ad n; cioè quanto più il periodo dell'oscillazione eccitatrice si avvicina a quello che avrebbe l'oscillazione propria se non fosse smorzata; e l'effetto sarà tanto più pronunziato quanto minore è k. E ammettendo, come si suole, che k cresca colla densità del vapore, diremo che quanto più il vapore è denso, tanto più largo sarà l'intervallo in cui può variare p al di qua e al di là di n, mantenendosi n sensibilmente grande. Ciò spiega, come è noto, l'allar-

gamento della riga di assorbimento del vapore coll'aumento della densità. Ma le particelle vibranti diventano nuovi centri di emissione di onde secondarie che daranno allo spettroscopio una riga la quale pure si allargherà aumentando la densità del vapore. E ciò è in perfetto accordo colle esperienze qui descritte. Ma se dalla luce eccitatrice vengono tolte le lunghezze d'onda corrispondenti a un piccolo intervallo, più piccolo di quello occupato dalla riga di fluorescenza e posto nel mezzo di essa, siccome le oscillazioni forzate e quindi le onde secondarie devono essere esattamente sincrone colle eccitatrici, la riga di fluorescenza dovrebbe divenire oscura nel mezzo (come autoinvertita) mantenendo la stessa intensità ai due lati. Anzi un sottile centro oscuro si dovrebbe avere in ogni caso quando la fluorescenza del vapor di sodio è prodotta dalla luce solare, a causa delle righe D_1 D_2 di Fraunhofer.

6. Per verificare questa conseguenza della teoria, mi occorreva una dispersione maggiore che per le precedenti esperienze. Ho quindi composto un terzo spettroscopio, munendo un grande apparecchio di Kirchhoff di due eccellenti prismi a solfuro di carbonio, e di un cannocchiale di mediocre ingrandimento a fine di ottenere una chiarezza sufficiente. Questo apparecchio mi permetteva di vedere distintamente la riga del nikelio tra le due D solari. Con tale apparecchio ero obbligato a usare la fenditura verticale, e quindi proiettavo su di essa trasversalmente l'immagine del cono di fluorescenza in modo da utilizzare i raggi emessi da tal sezione di esso, che il loro cammino e quello dei raggi eccitatori nell'interno del palloncino fosse il più piccolo possibile [1].

Orbene, con mediocre densità le righe brillanti di fluorescenza non presentavano nessun centro oscuro. Solo per grandi densità si aveva l'autoinversione, dipendente senza dubbio dall'assorbimento del vapore nel palloncino stesso.

Ho voluto sperimentare ancora l'azione della fiamma invertente, che presentava il vantaggio di dare due righe più larghe e scure delle solari e di permettere prova e controprova.

In questo caso bisognava però cercare di ottenere le righe di fluorescenza molto più larghe e non autoinvertite, e anche il più possibile intense per potere stringere la fenditura. A tal fine si prestano bene dei palloncini muniti di due rientri in corrispondenza dell'ingresso della luce eccitatrice e dell'uscita della luce di fluorescenza che viene poi esaminata allo spettroscopio. Con tal mezzo diminuivo molto lo spessore *nocivo* del vapore di sodio traversato dalla luce eccitatrice prima di giungere al punto esaminato e della luce fluorescente da questo emessa.

[1] In queste esperienze per apprezzare la densità del vapore di sodio contenuto nel palloncino, osservavo quanto erano espanse le righe di assorbimento D_1 D_2 presentate dalla luce trasmessa; la quale era a tal fine ricevuta in R nella fenditura di un piccolo spettroscopio munito di un reticolo piano di diffrazione, che dava nel 3° e 4° spettro una forte dispersione. Questo reticolo costruito dal Rutherford (7201 linee; 8640 spazi per pollice) è stato gentilmente donato a questo gabinetto dal prof. Antonio Abetti direttore del R. Osservatorio Astronomico di Arcetri.

Così potei provare l'azione della fiamma invertente sopra righe fluorescenti non ancora autoinvertite eppure tanto espanse da unirsi l'una all'altra. Essa non vi produceva centro oscuro almeno in modo notevole, chè qualche volta mi parve di osservarne una pallida traccia. Ad ogni modo anche i lati delle righe si indebolivano notevolmente e questo indebolimento era pronunziatissimo perfino verso il mezzo dell'intervallo $D_1 D_2$, cioè molto al di fuori della regione di penombra delle righe date dalla fiamma.

Dunque non può trattarsi delle sole onde secondarie prodotte dalle *oscillazioni forzate* (nel qual caso si dovrebbe avere una corrispondenza lunghezza d'onda per lunghezza d'onda), ma bisogna ammettere l'esistenza anche di oscillazioni libere e smorzate, che come è noto corrispondono a una riga espansa, la quale avrebbe mascherato del tutto o quasi il centro nero e fatta risentire la sua influenza anche sopra posizioni spettrali relativamente lontane dalle due posizioni caratteristiche.

È quindi necessario (se si vuole mantenere la data interpretazione) l'ammettere che anche il secondo termine tra parentesi della (2) abbia importanza.

Ciò del resto non è affatto irragionevole, perchè i vibratori si devono concepire, oltre che dalle vibrazioni, animati da movimenti rapidissimi e disordinati che li portano a frequenti collisioni. Ciascuna di queste troncherebbe la serie delle oscillazioni dei due vibratori che si urtano, lasciandoli senza vibrazione (poichè il sodio non è scaldato al punto di emettere per temperatura) e per un tempo non molto breve dopo ciascuna collisione il secondo termine sarebbe ragguardevole quasi quanto il primo.

Il modello del vapore assorbente fin qui discusso ha diversi punti in comune con quello discusso dal Lommel [1].

7. Ma io preferisco un modello alquanto diverso in cui ammetto lo smorzamento costante e piccolissimo (e invero non vedo ragione perchè questo debba aumentare colla densità), e lascio la parte principale alle collisioni le quali sono certo più frequenti con densità maggiori.

Trascurando anzi addirittura k, l'equazione del movimento (1) diviene:

$$\frac{d^2u}{dt^2} + n^2u = \mathrm{E} \cos pt \tag{1'}$$

e la (2):

$$u = \frac{\mathrm{E}}{n^2 - p^2}(\cos pt - \cos nt) \tag{2'}$$

e per $n = p$:

$$u = \frac{\mathrm{E}}{2n}\, t \operatorname{sen} nt.$$

Quest'ultima ci dice che nel caso della coincidenza dei periodi si ha una serie di oscillazioni uniformemente rinforzate. E si potrebbe credere che esse

[1] Wied. Ann. *3*, 1878.

potessero divenire sensibili sebbene attingano l'energia solo da una regione infinitamente sottile dello spettro.

Ma la collisione che prima o poi avviene, le ferma, e quindi in ultima analisi il caso limite non ha effetto sensibile sulla luce di fluorescenza. Questa sarebbe data dall'insieme delle infinite n date dalla u per tutti i valori di p non molto diversi da n.

Si hanno cioè per ogni valore di p due oscillazioni pendolari, l'una *libera* e l'altra *forzata* della stessa ampiezza $\frac{E}{n^2 - p^2}$, cioè tanto maggiore quanto più la luce eccitatrice ha periodo vicino a quello caratteristico.

Allo spettroscopio si dovrebbero quindi osservare due righe, infinitamente sottili, una nella posizione caratteristica corrispondente ad n ed una nella posizione della luce eccitatrice corrispondente a p. Ma le collisioni troncano dopo un tempo più o meno breve queste oscillazioni, e quindi le due righe corrispondenti a ciascuna oscillazione semplice della luce eccitatrice si espandono tanto più quanto maggiore è la densità [1].

Non è difficile riconoscere che le collisioni diminuiscono l'importanza degli elementi per cui n è estremamente vicino a p rispetto a quelli per cui n e p sono sensibilmente diversi, perchè impediscono ai primi di raggiungere il valore massimo di u. E ciò insieme coll'effetto precedente spiega l'allargamento delle righe di fluorescenza coll'aumento della densità.

Secondo questo modello non si avrebbe affatto la autoinversione apparente intercalando la fiamma sul cammino della luce eccitatrice e con grandi densità si può avere benissimo un'azione di questa anche in posizioni spettrali esterne alle due righe nere che essa produce.

In questo secondo modello noi abbiamo trascurato lo smorzamento, ma a rigore esso non può mai esser nullo, non fosse altro perchè i vibratori perdono energia irraggiando. Così che forse un'immagine abbastanza fedele si potrebbe avere combinando i due modelli.

8. Riassumendo, nella presente Nota:

ho messo fuori di dubbio l'esistenza delle righe D_1 D_2 nello spettro di fluorescenza del vapore di sodio;

ho mostrato che la luce eccitatrice da cui provengono è appunto quella delle righe stesse ugualmente larghe, ma che nel piccolo intervallo spettrale occupato da ciascuna di esse, la luce di una data lunghezza d'onda può eccitare l'emissione anche di lunghezze d'onda diverse

in fine ho indicato come sia possibile farsi un modello dei fenomeni nel concetto di onde secondarie considerando lo smorzamento o le collisioni dei vibratori.

Esprimo i più vivi ringraziamenti al prof. Antonio Roìti che ha messo largamente a mia disposizione i mezzi del suo Laboratorio.

[1] Cfr. Drude, Lehrbuch der Optik, pag. 498.

Fisica. — *Radioattività di alcune roccie dei pressi di Roma.* Nota del dott. GIUSEPPE MARTINELLI, presentata dal Socio P. BLASERNA.

In un lavoro precedentemente eseguito [1] in collaborazione al prof. A. Sella vennero riferite alcune misure sulla radioattività delle pozzolane dei pressi di Roma.

Scopo del presente lavoro è stato specialmente lo studio di un'altra parte del materiale geologico dei pressi di Roma, con preferenza al materiale di origine vulcanica.

Il metodo di misura e la disposizione adoperata sono i medesimi che nello studio delle pozzolane e le esperienze sono condotte perfettamente in identiche condizioni, cioè carica iniziale di circa 250 Volta e distanza fra le due reti mm. 15.

Il materiale è stato in parte raccolto appositamente ed in parte favoritomi dai professori R. Meli ed A. Neviani, il quale ultimo sono lieto ringraziare per l'aiuto gentilmente prestatomi nel riconoscimento del materiale, del quale ho creduto opportuno dare un cenno di descrizione petrografica, onde precisare con qualche esattezza il campione cimentato, ciò che è reso necessario dalle differenze talvolta profonde che si riscontrano a piccole distanze anche in uno stesso giacimento.

Nella tabella, che segue, i numeri rappresentano la caduta dell'elettrometro in Volta in quindici minuti per la presenza del materiale.

La radioattività riscontrata, specialmente nel materiale eruttivo, è dell'ordine di quella delle pozzolane, mentre nel materiale sedimentario non ho riscontrato in generale alcuna radioattività apprezzabile.

Tufi.

A) TUFO LITOIDE OMOGENEO: specie di pozzolana compatta, costituita da ceneri vulcaniche frammenti di lava fusa, sparsa più o meno uniformemente di lamelle di mica e di cristallini di magnetite e di leucite.

	Località:	
1. Tufo lionato con velatura calcarea	Sedia del diavolo presso la via Nomentana	2

[1] Rend. Acc. Lincei, V, 13, 2° sem. 1904, pag. 156, 1904.

	Località:	
2. Tufo lionato cupo con velatura costituita da magnetite e mica	Sedia del diavolo presso la via Nomentana	1
3. Tufo lionato	S. Agnese presso la via Nomentana	1,9
4. Tufo lionato	Tor di Quinto presso la via Flaminia	1,7
5. Tufo lionato bruno	Monte Verde presso la via Portuense	1
6. Tufo grigio scuro con inclusioni di prodotti ferrugin. e magnetite	Quirinale (Roma)	—
7. Tufo grigio scuro con inclusione di prodotti ferrugin. e magnetite	Pincio (Roma)	1,1

B) Tufo litoide comune lapillare: la cui massa fondamentale è costituita da lapilli vulcanici con inclusi frammenti di lava, e cristalli di mica, augite, magnetite e leucite caolinizzata (chiazze bianche).

	Località:	
8. Tufo rosso bruno con rari cristalli di leuciti	Sedia del diavolo presso la via Nomentana	1,4
9. Tufo rosso bruno molto ricco di leucite	Sedia del diavolo presso la via Nomentana	1,4
10. Tufo grigio rossastro ricco di leuciti	Monte Verde presso la via Portuense	2,1
11. Tufo grigio ricco di leuciti . .	Id. id. id.	1,2
12. Tufo rosso bruno ricco di leuciti	Id. id. id.	1,3
13. Tufo grigio rossastro poco ricco di leuciti	Presso l'osteria di Melafumo, via Flaminia	1,1
14. Tufo grigio rossastro ricco di leuciti	Cisterna	1,4

C) Tufo litoide comune lapillare grigio: costituzione analoga al precedente caratterizzato da cristalli di Sanidino.

	Località:	
15. Tufo grigio chiaro con infiltrazioni di calcite cristallizzata. . . .	Grotte Rosse presso la via Flaminia	2,9
16. Tufo grigio chiaro ricco di cristalli di augite	Id. id. id.	1,7
17. Tufo giallo ricco di cristalli di augite	Valchetta id. id.	2
18. Tufo giallo bruno ricco di cristalli di augite	Prima Porta id. id.	3
19. Tufo grigio scuro con rari cristalli di augite	Via Nazionale (Roma)	1,2

D) TUFO GRANULARE caratterizzato da grande quantità di cristallini di leucite in grande parte caolinizzati. Inclusione di cristalli di augite.

	Località:
20. Tufo grigio bruno	Monte Sacro sulla via Nomentana 2,8
21. Id. id.	Quirinale (Roma) 2,3
22. Tufo litoide compatto con fossili di acqua dolce e tronchi di piante silicizzati e parzialmente carbonizzati	Valchetta sulla via Flaminia . . 1,8

Lave.

Leucititi costituite da microliti feldspatici fusi, contenenti cristallini di leucite, magnetite e plagioclasi.

	Località:
23. Roccia basaltica grigia con cristalli di aragonite in geodi .	Monte Iugo tra Montefiascone e Bagnorea 0,7
24. Roccia basaltica grigia con cristalli di breislachite e nefelina	Scopeto presso Montefiascone . . —
25. Erratico con grossi cristalli di leucite	Blocco presso l'Osteria del Tavolato sulla via Appia Nuova . . . 1,2
26. Roccia basaltica grigia compatta	Capo di Bove (via Appia Antica) . —
27. Pirosseno verde mescolato a nefelina INCLUSO IN LEUCITITE .	Pallanzona presso Viterbo . . . 1,4
28. Augitite basaltica costituita principalmente da augite e nefelina	Bagni di Vicarello 0,7
29. Leucotefrite lava cristallina grigia cenerognola con cristallini di leucite feldspato, augite, plagioclasio	Presso Bracciano 0,6
30. Pomice grigia chiara con cristalli di sanidino inalterati. . . .	Pressi di Viterbo 0,6
31. Lava leucitica trasformata di aspetto argilloso, detta *Sperone*, contenente cristalli verdi di augite non alterati, e cristallini di nefelina	Tra Frascati e Rocca di Papa . —

Trachiti.

32. Trachite grigia cenerognola con grossi cristalli di sanidino . .	Quartuccio tra Vetralla e Viterbo .	2,2
33. Trachite decomposta biancastra con grossi cristalli di sanidino	Id. id.	2,6
34. Trachite con i feldspati caolinizzati	Tolfa presso Civitavecchia . . .	—
35. Allumite trachite alterata . .	Pressi di Allumiere (Tolfa) . .	0,1

Materiale di origine sedimentaria.

36. Marna pliocenica	Valle dell'Inferno sotto il Monte Mario (Roma)	0,3
37. Marna giallastra	Via Nazionale (Roma)	1,2
38. Sabbia marnosa	Farnesina (Roma)	—
39. Caolino	Tolfa presso Civitavecchia . . .	—
40. Arenaria silicea	Monte Soratte presso S. Oreste .	—
41. Calcare bianco	Id. id.	—
42. Travertino	Cava delle Fosse (Acque Albule di Tivoli)	—
43. Travertino	Parioli (Pressi di Roma) . . .	—

Fisica. — *Sulla dispersione elettrica nelle sorgenti termali di Acquasanta.* Nota del dott. C. Carpini, presentata dal Socio P. Blaserna.

In quel di Acquasanta (Ascoli Piceno), poco lungi dall'antica Salaria, esiste sulla riva destra del Tronto una abbondantissima sorgente minerale (altitudine m. 394 dal mare) di antica celebrità; poichè in Italia ed all'estero si sono studiate le acque minerali ed i fanghi, che spesso le accompagnano, dal punto di vista della loro radioattività, così mi è parso interessante studiare dal medesimo punto di vista tali sorgenti importantissime.

Il terreno di Acquasanta appartiene al terziario; la parte superiore è costituita da arenaria ora dura, ora facilmente sgretolabile, probabilmente del miocene medio, parte superiore; inferiormente scisti argillosi contenenti banchi di calcare diverso con piccole nummoliti. Il paese poi giace sul travertino; al di sotto trovasi la scaglia grigia e rossa del senoniano, al contatto della quale con gli scisti argillosi suddetti sgorgano le dette acque.

Escono all'aperto mediante una serie di ampie grotte; la prima è molto grande (m^3 400), ed è ricoperta da splendide incrostazioni calcaree e solfuree: il fondo è ricoperto dal torrente di acqua per oltre un metro di altezza, risalendo il quale si entra nella seconda grotta, meno ampia, a cui fan capo due grotte laterali: attraverso ad uno stretto pertugio si penetra nell'ultima grotta, chiamata Grande Cratere dal senatore Orsini che la scoperse: essa è lunga m. 104, ed il fondo è ripieno di una grande quantità di fanghi e di acqua: la eccessiva quantità di anidride carbonica, di idrogeno solforato, ed il grado eccessivo di calore (35°,1 all'aria), non vi permettono che una breve sosta.

Cotali acque sono limpide ed incolore: dall'analisi compiuta dai professori Carlinfanti e Trottarelli sappiamo che i mineralizzatori sono; l'ammonio, il calcio, il magnesio, il ferro, il sodio, il potassio e l'alluminio, con tracce di bario, stronzio, litio, cesio e rubidio: inoltre su cm^3 1000 di acqua a 0° e a 760 mm. di pressione si contengono: acido solfidrico cm^3 11,59, anidride carbonica cm^3 113,01, azoto cm^3 9,98. La temperatura dell'acqua è variabile alquanto nei diversi mesi dell'anno; più calda alla fine di settembre: ho osservato che nei primi di agosto da 34°4 segnati dal termometro all'ingresso della prima grotta si arrivò a 36°,2 alla metà del grande cratere. L'ambiente risulta così saturo di umidità: ma l'impossibilità di trasportare apparecchi non mi ha permesso di misurare l'umidità che all'ingresso della prima grotta, ove la relativa si aggira intorno ad 80.

I fanghi poi sono a base di argilla, di color cenere oscuro, e contengono, secondo l'analisi del Carlinfanti e Trottarelli, gli stessi principî mineralizzatori delle acque: presi di recente sono untuosi e costituiti da una poltiglia finissima, impalpabile: lasciati asciugare perdono alquanto il loro colore oscuro, la untuosità e si riducono in granuli più o meno grossi.

È stato riconosciuto che, meno poche eccezioni, l'aria delle grotte ed in generale di ambienti chiusi ove l'aria ristagna, è più disperdente che non l'aria libera esterna continuamente rinnovata dalle correnti aeree. La presenza di tali fanghi e di tali acque nelle grotte suddette, nonchè la loro speciale atmosfera e la loro grande temperatura, mi hanno condotto a vedere che cosa succede della dispersione elettrica in un ambiente così speciale. Ho eseguito perciò una serie di misure di dispersione poco più oltre l'ingresso della prima grotta, ove non esistono i fanghi, e per avere un termine di confronto, anche all'aria libera esterna in un punto un po' più elevato, sopra un'altura che scendeva a picco sul letto del Tronto. Le prime misure furono eseguite dalle 6 alle 7 pomeridiane, le altre invece dalle 9 alle 10 antimeridiane: certo era desiderabile compiere le due misure nello stesso tempo, ma non disponendo di due apparecchi, le eseguii in due ore in cui la dispersione elettrica è pressochè eguale, come si può ad es. vedere dalle tabelle del Gockel [1] per la dispersione durante il giorno. Mi sono servito dell'elet-

[1] Phys. Z. S. 872, 1903.

trometro di Elster e Geitel della fabbrica Günther e Tegetmayer, favoritomi dal prof. O. Murani, che ringrazio sentitamente: determinai la dispersione per le due cariche, accompagnando tali misure da misure di umidità assoluta e relativa, di pressione tanto al mattino che alla sera e dalle indicazioni dello stato del cielo. Solo l' umidità della grotta la determinai tre volte, perchè l'acido solfidrico mi attaccava prontamente l'argentatura dell'igrometro di Chistoni. Nella seguente tabella riporto tali risultati.

Data	All'aria libera							Nelle grotte			
	Umidità assoluta	Umidità relativa	Pressione	Stato del cielo	$+a$	$-a$		Umidità relativa	$+a$	$-a$	q
Agosto 2	9.9	44.6	731.4 728.3	Sereno	3.37	3.49	1.038	83.2	2.08	1 57	0.750
3	11.2	47 4	730.5 732.8	Nuvolo in parte .	2.98	3.34	1.120	—	2 22	2.87	1.300
4	12.7	65.5	733.7 731.8	Sereno	2.18	2.46	1.118	—	0.91	0 89	0.983
5	6.2	39.5	732.7 730.8	»	3.26	3 42	1.022	—	1.69	0.80	0.468
6	8.4	40.2	732.7 —	»	2.52	2.85	1.138	85.3	1.03	1.10	1.068
7	8.4	36.5	733.1 730.7	»	3.42	3.49	1.026	—	0.91	1.24	1.380
8	8.8	33.2	731.6 731 2	»	2.18	2.39	1.098	—	1.45	1.78	1.227
9	5.4	20.3	726.1 725.0	»	3.64	3.34	0 920	—	1.34	1 39	1.037
10	5.3	19 0	725.2 722.8	»	3.84	3.48	0.898	—	1.41	1.17	0.835
11	12.9	54.5	725.9 725.2	Nuvolo in parte .	3.13	3 75	1.198	78.9	1.89	1.68	0.856
12	7.4	25.1	730.2 732.0	Sereno	3.47	3.63	1.046	—	1.37	1.34	0.978

Risulta dalla precedente tabella che la dispersione dell'aria delle grotte è molto inferiore a quella dell'aria libera esterna: mentre per questa esiste una unipolarità negativa, nell'interno si trova una grande variabilità di q, che forse ha bisogno di conferma, se cioè non sia dovuto a qualche causa inerente al modo di sperimentare. Ad ogni modo il piccolo valore dei due coef-

ficienti di dispersione dimostra come l'aria di quelle grotte sia molto meno ionizzata dell'aria libera esterna. Tale risultato, come ho osservato, non è nuovo; l'Elster e Geitel [1] l'avevano già osservato in qualche grotta, e recentemente il Gockel [2] lo riscontrò in una grotta scavata nella molassa.

Dopo tale risultato sembrava probabile che i fanghi depositati dalle acque fossero poco o punto radioattivi. Presi entrambi nell'ingresso del grande cratere, e conservati in recipienti chiusi, li studiai con maggior cura in mia casa, ricorrendo al solito metodo d'un condensatore, di cui l'armatura carica comunicava con l'elettrometro, e l'altra recante la sostanza era a terra.

Da ripetute esperienze non ho potuto costatare una radioattività apprezzabile, essendo i risultati restati sempre nel limite degli errori di osservazione possibili.

Questo risultato dimostra che le proprietà terapeutiche dei fanghi e delle acque non dipendono dal loro grado di radioattività, come avrebbero pensato l'Elster e Geitel [3] dopo lo studio di alcuni fanghi, come ad es. quelli di Battaglia.

Fisica. — *Sull'influenza dei processi di deformazione sulle proprietà elastiche del marmo.* Nota del dott. Pericle Gamba, presentata dal Socio P. Blaserna.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisica. — *Su un nuovo metodo di registrazione grafica della temperatura.* Nota del dott. Amedeo Herlitzka, presentata dal Socio A. Mosso [4].

Nelle ricerche in cui si voglia o assicurarsi che la temperatura di un bagno o di un altro ambiente rimanga costante, o conoscere le variazioni della temperatura stessa, ci manca fino ad oggi un apparecchio che automaticamente registri la temperatura durante l'esperimento. A questo scopo ho costruito un apparecchio, che qui descrivo, il quale se non può servire quale termometro matematicamente esatto per determinare la temperatura, serve benissimo come apparecchio registratore delle variazioni di temperatura e la cui sensibilità ed esattezza soddisfa a tutte le esigenze dell'esperimento fisiologico.

[1] Phys. Z. S. 4-522, 1903.
[2] Phys. Z. S. 604. 1903.
[3] Vedi Müller, Phys. Z. S. 357, 1904.
[4] Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia di Torino.

Il principio secondo il quale ho voluto costruire, per quanto possibile, il termografo è quello di un termometro ad aria a pressione costante e volume variabile. In poche parole io misuro e registro le variazioni di un determinato volume di aria mediante il pletismografo di Mosso.

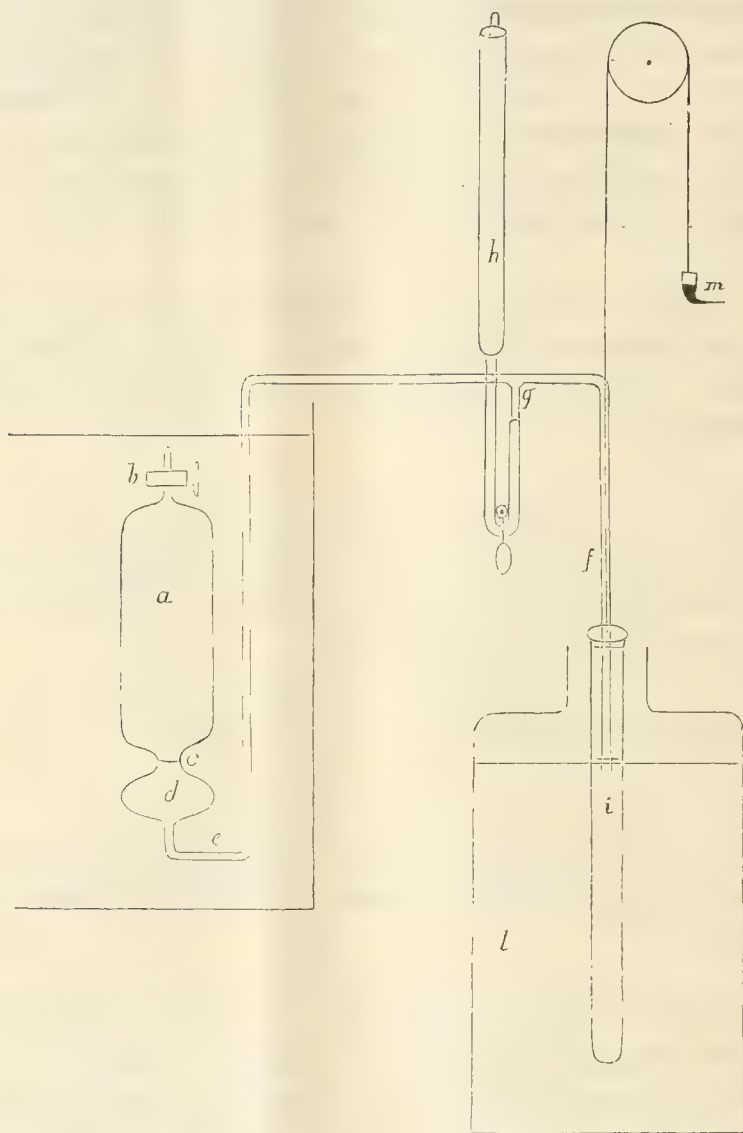



Fig. 1.

Un cilindro di vetro (*a*, fig. 1) del volume di circa 100 cmc. è chiuso al di sopra da un rubinetto (*b*) a tenuta perfetta; nella parte inferiore esso si continua in un breve tubo (*c*) (circa di 1 cm. di lunghezza) il quale alla parte inferiore porta un segno; il tubo si continua alla sua volta in una larga bolla (*d*), dalla quale parte un lungo tubo (*e*) che, ripiegandosi varie volte ad angolo retto, pesca nel tubo pletismografico in direzione dall'alto

al basso (*f*). Prima dell' ultimo ramo discendente del tubo — nella sua parte orizzontale — si distacca una diramazione a T (*g*) alla quale è innestata, mediante un tubo di gomma chiuso da una pinza di Mohr, una burretta graduata (*h*). La provetta (*i*) del pletismografo galleggia in una bottiglia piena d'alcool nella sua porzione cilindrica, il cui collo lungo pochi centimetri ha un diametro appena di mezzo centimetro superiore a quello della provetta, e ciò per evitare l'evaporazione dell'alcool e con ciò l'abbassamento del suo livello. Il diametro della provetta è scelto quanto è possibile piccolo, circa 15 mm. Per evitare il contatto tra le pareti della provetta e quelle del tubo *f* da un lato e del collo della bottiglia *l* dall'altro, all'estremità del tubo *f* è fissato un anellino di filo di rame, munito di tre piccole punte equidistanti tra di loro. Evidentemente il contatto tra provetta e tubo è limitato così tutto al più a due di queste punte. Il volume del cilindro *a* e della provetta *i* può variare secondo le necessità dell'esperienza e secondo la grandezza del bagno di cui si vuol registrare la temperatura; come è evidente e come vedremo or ora, quanto più grande è *a* e quanto più piccolo è il diametro di *i*, tanto più sensibile è il termografo. La provetta *i* è tenuta come nel pletismografo in equilibrio da un contrapeso mediante sospensione bifilare che passa al di sopra di una carrucola; solo in luogo del contrapeso di piombo ho adottato un piccolo tubo di vetro in cui si mette tanto mercurio quanto è necessario per fare equilibrio alla provetta. Questo metodo ha il vantaggio di poter facilmente stabilire l'equilibrio anche cambiando provetta, come è necessario di fare in qualche caso. Al contrapeso è attaccata la penna scrivente. Io non descrivo qui minutamente nè la parte presa dal pletismografo, nè il modo di servirsene, essendo ciò ben noto ad ogni fisiologo e trovandosene la descrizione precisa in ogni trattato e nel lavoro originale di Mosso [1]. Qui mi accontento di descrivere il modo in cui tutto l'apparecchio si adopera per la registrazione della temperatura.

Per montare l'apparecchio si aspira dal rubinetto *b* il liquido che passando per il tubo *e* penetrerà nella bolla *d*. Tra i liquidi che noi possiamo adoperare notiamo anzitutto l'acqua, al di sopra della quale metteremo un sottile straterello di olio per evitare la tensione del vapore dell'acqua e per scrivere solo la dilatazione dell'aria rinchiusa in *a*: ma in questo modo non si ottiene di evitare perfettamente il contatto dell'aria con l'acqua, e quindi aumentando la temperatura, non avremo una dilatazione proporzionale alla temperatura, ma la dilatazione sarà per ciascun grado tanto maggiore quanto più elevata è la temperatura. Il liquido viene aspirato fino al segno in *c*, mentre il cilindro *a* è tutto immerso in un bagno ad una determinata temperatura che sarà la minima o al di sotto della minima da misurare nel corso dell'esperimento; si chiude allora il rubinetto *b*, il quale, ove occorra, sarà im-

[1] A. Mosso, *Sopra un nuovo metodo per scrivere i movimenti dei vasi sanguigni nell'uomo*. Atti R. Accad. delle scienze di Torino, vol. XI, 14 nov. 1875.

merso in una pozzetta a mercurio per assicurare la chiusura. Si curerà che il liquido riempia perfettamente anche il tubo di gomma in *g* e penetri nella buretta graduata. Poco liquido si metterà anche nella provetta; naturalmente il livello del liquido in questa dovrà essere alla stessa altezza che nella bottiglia *l* e all'altezza del segno in *c*. Quando aumenterà la temperatura del bagno in cui è immerso il recipiente *a c d*, anche la temperatura di quest'ultimo aumenterà, si dilaterà l'aria nel recipiente *a* che caccierà il liquido da *d* in *i*; la provetta si affonderà perciò nell'alcool contenuto in *l* e quindi si innalzerà la punta *m* che registrerà una linea ascendente. Quando il tubo *i* si sarà affondato del tutto, noi potremo scrivere temperature ancora più elevate, abbassando la buretta *h* aprendo la pinza ed aspirando liquido da *i*, che per tal modo tornerà a salire. Poichè per la presenza dell'acqua, l'innalzamento non è proporzionale alla temperatura, occorrerà tarare l'apparecchio con l'aiuto di un termometro di precisione diviso in $^1/_{10}$ di grado. Costruita una volta la scala, basterà in ogni esperimento segnare sul cilindro come linea di partenza, la temperatura più bassa da usare nell'esperimento, e tenendo conto di questa temperatura, misurare la distanza di ciascun tratto del tracciato, che si vuole studiare, dalla linea di partenza, riportandola infine alla scala costruita da principio. Poichè il volume dell'aria contenuta nel recipiente *a* si modifica con la pressione, bisogna riportare il livello del liquido al segno in *c* ad ogni cambiamento di pressione barometrica.

Noi dobbiamo ora vedere che azione esercita la pressione barometrica sulla dilatazione dell'aria contenuta nel recipiente *a*.

È evidente che qualunque sia la pressione barometrica iniziale, purchè il volume iniziale del gas sia sempre eguale, anche le variazioni del volume per azione della temperatura saranno eguali, cioè la scala sarà sempre utilizzabile, purchè si riporti al principio di ogni esperimento il liquido al segno nel tubo *c* e la pressione esterna non varî durante l'esperimento. Se invece la pressione esterna si modifica, allora il cambiamento del volume sarà

$$V_1 = \frac{VP(1 + 0.003665\, t')}{P'(1 + 003665\, t)}$$

e per ogni singola temperatura

$$V_1 = \frac{VP}{P_1}$$

Se ora noi per es. partiamo dalla pressione di 740 e la pressione sale durante l'esperimento a 750, facendo $V_{740} = 100$ avremo

$$V_{750} = \frac{74000}{750} = 98.6.$$

Evidentemente in tal caso l'apparecchio non è più utilizzabile. L'apparecchio cioè si può adoperare solo nel caso che la pressione barometrica non si modifichi sensibilmente durante l'esperimento.

In questi calcoli per brevità non ho tenuto conto della tensione di vapore.

Volendo evitare l'aumento di volume progressivo dovuto alla tensione di vapor d'acqua, la chiusura si dovrà fare col mercurio. In tal caso però si dovrà cambiare un po' la forma dell'apparecchio per renderlo meno fragile e per evitare che coll'aumento della temperatura si abbia un aumento troppo forte della pressione che gravita sull'aria funzionante da termometro.

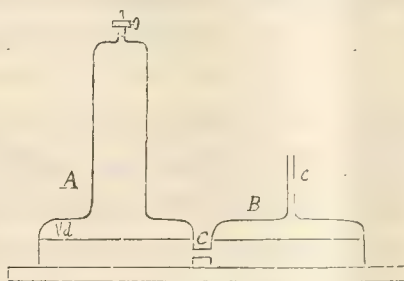



Fig. 2.

Sopra un'assicella metallica sono fissati due recipienti A e B comunicanti tra di loro per un tubo *c*. Il recipiente A nella parte superiore porta un rubinetto, nella parte inferiore si allarga. In questa parte allargata si trova il mercurio che serve per chiudere l'aria; essa al principio dell'esperienza viene portata fino a contatto di una punta *d*; nell'altro recipiente B il mercurio si trova allo stesso livello; al di sopra del mercurio si trova dell'acqua, la quale riempie tutta la parte superiore del recipiente B e comunica mediante un tubo *e* col pletismografo.

Evidentemente qui non abbiamo a fare con un termometro ad aria a volume variabile e pressione costante, perchè aumentando il volume in A, sale il mercurio in B e l'aria in A si trova sotto una pressione maggiore. Questo però non porta alcun inconveniente al funzionamento dell'apparecchio e si avrà uno spostamento eguale per ogni grado della penna del termografo.

Difatti prendiamo il volume dell'aria in A eguale a 100 cmc. a 0° e sia per es. l'apparecchio costruito in modo che a 20° il mercurio sfiori la punta *d*. Il volume dell'aria contenuta in A sarà allora di cmc. 107,33. È evidente che per ogni grado l'aumento di volume dovrebbe essere di cmc. 0,003665, qualora la pressione rimanesse costante. Ma l'aumento di volume determina un abbassamento del livello del mercurio in A e un corrispondente innalzamento in B, per cui si ha un anmento di pressione. Se ora noi costruiamo il nostro apparecchio in modo che il raggio della base dei recipienti A e B sia di 42 mm. avremo un'area di 5441,76 mm². Ciò vuol dire che per un aumento di volume di 0,003665 cmc. determinato dal-

l'elevamento di 1° di temperatura, si avrà un abbassamento del livello del mercurio di mm. 0,0661357 e un aumento di pressione di mm. 0,133. Questo naturalmente determina una diminuzione di volume, o per meglio dire l'aumento di pressione determina che per ogni grado l'aumento di volume è di cmc. 0,003473 in luogo di 0,003665; il che si prova con un semplice calcolo. Conoscendo ora il diametro del tubo del pletismografo, si sa quale innalzamento della penna corrisponde ad un grado di aumento della temperatura. Se per es. il tubo del pletismografo ha un raggio di 5 mm. date le dimensioni ora citate avremo uno spostamento della penna di mm. 4,4 per un grado. Evidentemente la sensibilità dell'apparecchio aumenta con l'aumentare del volume del recipiente A e con il diminuire del raggio del tubo pletismografico.

Naturalmente anche l'uso di questo secondo modello è limitato ad un tempo nel quale la pressione barometrica non cambi. L'apparecchio diventa utilizzabile per un tempo indeterminato e senza riguardo alla pressione barometrica, quando il tubo pletismografico e la penna si trovino sotto una campana chiusa in cui la pressione sia costante, condizione molto facile a realizzarsi.

Io credo che questo apparecchio possa essere utile nella tecnica fisiologica. In una prossima Nota comunicherò una prima applicazione di questo apparecchio alla ricerca dell'azione della temperatura sull'attività cardiaca.

Fisica terrestre. — *Sulla inversione della temperatura.* Nota del dott. FILIPPO EREDIA, presentata dal Corrisp. E. MILLOSEVICH.

Come è noto non sempre la temperatura diminuisce coll'aumentare dell'altitudine, e molte volte nelle valli si ha una temperatura più bassa di quella dei pendii e delle vette dei monti. Tale fenomeno, denominato *inversione della temperatura*, suole avvenire molto frequentemente durante la notte in quasi tutte le stagioni e si manifesta più rilevante con un'atmosfera calma e serena, con alte pressioni e con la presenza di uno strato di neve, poichè questa aumenta il raggiamento.

La presenza di alte pressioni nei casi di intense inversioni la si spiega facilmente pensando che al di sopra di un massimo barometrico l'aria essendo animata da un movimento discendente e gli strati adiacenti al suolo essendo resi più leggieri per il forte riscaldamento che in tale circostanza suole accadere, si porteranno alle stazioni più elevate facendone aumentare la temperatura. Le correnti discendenti, a una certa distanza dal suolo, acquisteranno un movimento orizzontale molto lento; allora l'aria si raffredda per l'irraggiamento che è favorito singolarmente da un'aria secca.

Sin dal 1876 Hann ([1]) studiò diffusamente il fenomeno considerando le alte pressioni che dominarono nella Svizzera e nell'Austria dal 13 gennaio al 3 febbraio e gli parve che il fenomeno si producesse più intensamente all'W del centro di un massimo barometrico.

Altri dopo hanno considerato il fenomeno per diversi climi e per diverse regioni.

Alluard ([2]) studiando le osservazioni eseguite all'Osservatorio di Puy-de-Dôme a varie altezze, dedusse che l'inversione della temperatura suole prodursi in tutte le epoche dell'anno; si produce un po' più spesso in inverno che in estate e suole essere accompagnata da alte pressioni che coprano l'Europa centrale e sopratutto la Francia.

Ch. Andrè ([3]) constatò l'inversione della temperatura nelle vicinanze di Lione eseguendo delle osservazioni simultanee al Parc de la Tête-d'or (175 m.) al forte Mont-Verdum (625 m.) e a Saint-Irenée (240 m.).

S. A. Hill ([4]) studiò il fenomeno nelle Indie e dedusse che è molto notevole alla mattina, alla sera ed anche durante la notte al momento del minimo.

L. Sohnk ([5]) notò inversioni di temperatura intorno a mezzogiorno con un forte effetto di miraggio.

Billwiller ([6]) osservò inversioni di temperatura in estate solamente durante la notte; durante il giorno, quando il suolo è fortemente riscaldato, il fenomeno non si presenta.

P. Denza ([7]) considerando le osservazioni eseguite alle Serre del Municipio torinese e sulla Torre del Castello medievale; e quelle della Specola vaticana in Roma, trovò che nei tre mesi invernali vi è sempre inversione di temperatura, e quanto più bassa è la temperatura tanto maggiore ne è l'inversione.

P. Dechrevens ([8]) comparando per più stazioni le variazioni della temperatura, della pressione e della nebulosità in inverno, trovò che i più grandi freddi sono accompagnati da un'alta pressione ed il cielo è spesso perfettamente coperto; e ne conclude che la radiazione terrestre non è la vera causa del raffreddamento dell'aria.

Potrebbe supporsi, come altri hanno detto ([9]), che siccome con un freddo intenso i piani e le valli sono coperti di nebbie o di nubi molto basse, ad

([1]) Meteorologische Zeitschrift, 1876.

([2]) Annales de la Société Météorologique de France, pag. 46, 1880.

([3]) Id., pag. 54, 1880.

([4]) Indian Meteor. Memoirs. Vol. II, pag. 449.

([5]) Meteorologische Zeitschrift, pag. 86, 1880.

([6]) Id., pag. 89, 1881.

([7]) Atti Acc. Pontificia, Nuovi Lincei, 1898.

([8]) Memorie Acc. Pontif., Nuovi Lincei, 1898.

([9]) *Les bases de la Météorologique Dynamique.* 4me Livraison 1900.

un osservatore posto in una stazione poco elevata, potrà sembrare essere il cielo coperto.

Una lunga serie di lavori eseguiti specialmente in Austria, hanno provato che il freddo è sempre intenso durante il regime di un massimo barometrico nel fondo delle valli chiuse, a qualunque altezza siano situate, e che esse sono allora riempite ordinariamente da nebbie che richiamano l'aspetto di un lago.

Hann ([1]) discusse le osservazioni fatte durante il massimo dal 14 al 23 novembre 1889 e il minimo del 1° ottobre dello stesso anno. L'A. riunì le osservazioni eseguite in 12 stazioni di montagna e dedusse come il centro di massimo barometrico che regna in un dato intervallo di tempo alla superficie terrestre, si trova anche ad altezze che raggiungono il valore di 2500 metri e che l'inversione di temperatura media nelle valli è di circa — 2° e a 2500 è — 1° o quasi, eccettuata qualche sommità situata verso l'orlo dell'anticiclone. Il suolo in quella data epoca era senza neve, anche nelle valli alpestri, e la temperatura si abbassava sotto l'influenza del massimo che si avvicina gradualmente dall'Oceano.

Molte volte l'inversione della temperatura si manifesta durante le notti serene e calme, senza la presenza di massimi barometrici. Allora l'irraggiamento terrestre ha una grande intensità ed il maggiore abbassamento di temperatura si produce alla superficie del suolo.

Guilbert ([2]) pensando che la calma assoluta alla sommità di una collina è rara, crede che il freddo più intenso nelle valli e nelle alture dipenda sopratutto dalla pressione barometrica. Ed ha trovato che con barometro al bello, stabile o alto, il raffreddamento massimo ha luogo nelle valli; con un barometro tendente al basso, il freddo è più intenso nelle alture.

Gli studî finora intrapresi hanno considerato le osservazioni meteoriche eseguite a latitudini molto elevate e dalle esperienze eseguite dal Denza risulta come il fenomeno si presenti poco appariscente nell'Italia centrale e meridionale.

In una recente mia pubblicazione ([3]) considerai la differenza di temperatura tra l'Osservatorio di Rocca di Papa e l'osservatorio di Monte Cavo e nei valori medî dedotti dal periodo 1893-1899 non apparisce alcun fenomeno di inversione di temperatura. Ma esaminando le singole osservazioni si trovano frequenti casi del fenomeno.

Scopo della presente pubblicazione si è di esaminare i singoli casi che si sono verificati e vedere le condizioni meteoriche che sogliono accompagnarli.

([1]) *Das Luftdruck Maximum von November* 1889. — Wien 1890.

([2]) Bulletin mensuel de la Commission météorologique du Calvados, 1903.

([3]) Rendiconti della R. Acc. Lincei, fasc. 5°, 2° sem. 1904.

A tal uopo si misero a confronto, giorno per giorno, le temperature notate nei due Osservatorî rispettivamente a 15^h, 21^h, 9^h, all'epoca del massimo e del minimo: e tale confronto, tenendo conto del valore che raggiungeva l'inversione di temperatura, si estese ai varî mesi degli anni che corrono dal 1893 al 1899. Da questi confronti che per brevità tralasciamo dal riportare, furono dedotte le seguenti tabelle:

	Minimo					Massimo					15^h				
	0°.1 0°.5	0°.6 1°.0	1°.1 1°.5	1°.6 4°.0	Totale	0°.1 0°.5	0°.6 1°.0	1°.1 1°.5	1°.6 4°.0	Totale	0°.1 0°.5	0°.6 1°.0	1°.1 1°.5	1°.6 2°.5	Totale
Gennaio	12	6	3	1	22	5	2	5	0	13	3	1	2	0	6
Febbraio.	6	7	4	4	21	2	0	3	2	7	3	0	3	2	8
Marzo	4	3	3	1	11	5	0	1	1	7	2	1	0	2	6
Aprile	1	1	0	0	2	8	2	0	2	12	5	4	0	2	11
Maggio	1	0	0	2	3	8	3	1	2	14	2	2	0	3	7
Giugno	3	0	0	2	5	4	4	0	0	8	2	1	0	0	3
Luglio	2	3	2	0	7	9	3	1	0	13	1	1	2	1	5
Agosto.	3	1	1	3	8	4	5	3	0	12	3	1	1	2	7
Settembre	3	0	0	4	7	8	3	3	0	14	0	1	0	0	1
Ottobre	5	2	1	0	8	0	0	0	2	2	1	2	1	1	5
Novembre.	5	0	2	1	8	3	1	0	2	6	1	0	0	1	2
Dicembre	8	5	0	5	18	2	3	0	7	12	1	1	0	1	3
Inverno	26	18	7	10	61	9	5	8	9	32	7	2	5	3	17
Primavera.	6	4	3	3	16	21	5	2	5	33	9	7	1	7	24
Estate	8	4	3	5	20	17	12	4	0	33	6	3	3	3	15
Autunno.	13	2	3	5	23	11	4	3	4	22	2	3	1	2	8
Semestre freddo . .	40	23	13	12	88	17	6	9	14	47	11	5	6	7	30
» caldo. . .	13	5	3	11	32	41	20	8	4	73	13	10	3	8	34
Anno.	53	28	16	23	120	58	26	17	18	120	24	15	9	15	64

	21h					9h						Rapporto centesimale				
	0°.1 0°.5	0°.6 1°.0	1°.1 1°.5	1°.6 4°.0	Totale	0°.1 0°.5	0°.6 1°.0	1°.1 1°.5	1°.6 2°.0	2°.1 4°.0	Totale	Minimo	Massimo	15h	21h	9h
Gennaio	7	4	3	5	19	8	9	3	0	1	21	10	6	3	9	10
Febbraio	8	3	2	2	15	8	5	5	2	4	24	11	4	4	8	12
Marzo	2	3	0	0	5	7	10	10	5	2	34	5	3	3	2	16
Aprile	3	2	1	0	6	17	12	12	5	2	48	1	0	5	3	23
Maggio	0	0	0	0	0	13	14	7	3	5	42	1	6	3	0	19
Giugno	2	3	1	0	6	13	26	8	9	10	66	2	4	1	3	32
Luglio	0	1	1	2	4	18	13	18	12	10	71	3	6	3	2	33
Agosto	0	2	1	0	3	21	19	21	11	3	75	3	6	3	2	35
Settembre	0	1	0	1	2	20	18	10	2	2	53	3	7	0	1	25
Ottobre	4	2	0	0	6	3	4	4	3	2	16	3	1	2	3	7
Novembre	5	0	1	1	7	7	4	2	1	1	15	3	3	1	3	7
Dicembre	9	4	0	1	14	4	6	3	3	0	16	8	6	1	6	7
Inverno	24	11	5	7	48	20	20	11	4	5	61	29	16	10	23	29
Primavera	5	5	1	0	11	37	36	29	13	9	124	7	15	13	5	58
Estate	2	6	3	2	13	52	58	47	32	23	212	8	16	9	7	100
Autunno	9	3	1	2	15	30	26	16	6	6	84	9	11	4	7	39
Semestre freddo	35	16	6	8	66	37	38	27	13	8	126	40	23	14	31	59
» caldo	5	9	4	3	21	102	102	76	42	34	355	13	35	15	11	167
Anno	40	25	10	11	87	139	140	103	55	42	481	53	58	29	42	226

In esse, per ciascuna delle epoche considerate, si trova segnato il numero di volte che si notò il fenomeno in questione del valore che è indicato nella prima linea orizzontale. Si sommarono dopo tutti questi casi e per mettere in confronto i varî valori e per potere meglio fare risaltare la frequenza del fenomeno alle varie epoche, si eseguì il rapporto tra questi totali ed il numero totale dei giorni costituenti i varî mesi del periodo. E siccome i totali dei varî mesi sono diversi, i rapporti ottenuti si ridussero supponendo che il totale dei giorni di ciascun mese sia cento. I valori relativi si trovano riportati sotto l'indicazione *rapporto centesimale*.

Percorrendo le soprariportate tabelle apparisce che dappertutto sono molto numerosi i casi d'inversione di temperatura per valori compresi tra 0°,1 e 0°,5.

I valori più elevati si hanno per le osservazioni delle 9^h, col massimo da giugno a settembre e col minimo da ottobre a dicembre; e perciò il seme-

stre caldo indica un numero superiore di casi di quelli notati nel semestre freddo [1].

Riguardo alla temperatura minima, si ha il massimo nei mesi invernali e negli altri mesi l'oscillazione è ristretta a pochi limiti; e al contrario di quanto si disse per le 9^h, il massimo avviene nel semestre freddo.

Per la temperatura delle 21^h si può ripetere quanto si è detto relativamente alla temperatura minima.

Per la temperatura massima e a 15^h si nota identico comportamento e tra i valori notati nei varî mesi non esiste una rilevante differenza; come pure nei semestri.

Possiamo adunque dire che, eccettuate le osservazioni delle 9^h, il maggior numero di casi del fenomeno si ha per le osservazioni non simultanee quali sarebbero il massimo ed il minimo termico.

Per ciascun caso d'inversione si notò lo stato dell'atmosfera, il valore della pressione barometrica ed il vento in direzione e in intensità. Dall'esame di tali osservazioni, che per brevità non riportiamo, risulta che le inversioni notate a 9^h e a 15^h furono accompagnate da calma atmosferica, da quasi completa serenità; e le inverzioni notate all'epoca del massimo furono accompagnate da calma atmosferica e da molta caligine. E molte volte l'inversione si è verificata in quei giorni nei quali si è notato il massimo valore della relativa decade.

Riguardo a questi casi d'inversioni che si verificavano in modo molto saltuario e senza una speciale disposizione barometrica, noi crediamo che debba trovarsi la spiegazione nella seguente circostanza.

Siccome quasi tutti i casi d'inversione furono accompagnati da serenità, dobbiamo dedurre che i raggi calorifici rendendo molto leggieri gli strati adiacenti al suolo agevoleranno l'innalzarsi di uno strato di aria a temperatura più alta, che sarà rimpiazzato da uno strato a temperatura più bassa; cosicchè nel momento durante il quale si compiono le osservazioni a 9^h e a 15^h, può darsi benissimo che si trovi in alto uno strato di aria più caldo dello strato d'aria contenuto in basso.

Riguardo alle temperature massime assolute, i casi d'inversione si possono spiegare nel seguente modo. Durante l'epoca del forte riscaldamento diurno, l'atmosfera, contenendo uno strato caliginoso che ne diminuisce di molto la trasparenza, e questo essendo più intenso in una stazione situata in basso che in alto, può in certo modo preservare la stazione situata in basso, facendole acquistare una temperatura inferiore a quella che si ha in una stazione vicina ma più elevata.

[1] Il semestre caldo comprende il periodo di tempo compreso tra aprile e settembre il semestre freddo tra ottobre e marzo.

I casi d'inversione nella temperatura minima sono accompagnati da calma perfetta e da completa serenità e quindi trovano la loro spiegazione nei molto intensi fenomeni d'irradiazione. E lo stesso può dirsi per i casi d'inversione notati a 21^h.

Nella tabella seguente si trovano indicati il numero di volte che il fenomeno in questione perdurò per vari giorni consecutivi.

	Numero di volte che si è verificata l'inversione della temperatura							
	per due giorni consecutivi					per 3 giorni consecutivi	per 4 giorni consecutivi	per 5 giorni consecutivi
	Minimo	Massimo	15^h	21^h	9^h	9^h		
Gennaio	7	1	0	3	1	0	0	0
Febbraio	5	1	1	1	1	1	0	0
Marzo	1	1	1	0	5	0	1	0
Aprile	0	1	0	0	6	2	1	1
Maggio	0	1	2	0	4	2	0	1
Giugno	0	0	0	0	4	5	1	2
Luglio	1	0	0	1	9	0	1	2
Agosto	3	2	2	1	4	7	1	3
Settembre	0	4	0	0	7	2	1	3
Ottobre	1	1	0	1	1	0	0	0
Novembre	1	0	0	1	0	0	0	0
Dicembre	2	1	1	3	1	1	0	0
Inverno	14	3	2	7	3	2	0	0
Primavera	1	3	3	0	15	4	2	1
Estate	4	2	2	2	17	12	3	5
Autunno	2	5	0	2	8	2	1	6
Semestre freddo . .	17	5	3	9	9	2	1	0
Semestre caldo . . .	4	9	4	2	34	18	5	12
Anno	21	14	7	11	43	20	6	12

Da detta tabella si vede come soltanto per le osservazioni termometriche eseguite a 9^h si hanno persistenze del fenomeno che arrivano fino a 5 giorni consecutivi.

Furono esaminate le disposizioni meteoriche che accompagnarono la presenza del fenomeno, e si notò che generalmente vi fu predominio di tempo sereno e calmo. La pressione in tale periodo non si mantenne sempre alta, ma oscillò attorno ristretti limiti.

E considerando tutti i casi di persistenza di inversione di temperatura notate per le altre ore, osserviamo che solo per questi casi si è notata la presenza di un barometro alto o tendente ad alzarsi.

Cosicchè, riassumendo, si può dire che i casi d'inversione di temperatura tra i due predetti Osservatorî sono molto frequenti, che si verificano in tutte le ore con preponderanza alle ore 9; e che i casi di maggiore persistenza e i casi di valori elevati furono sempre accompagnati da barometro alto o tendente ad alzarsi, da perfetta serenità e da calma atmosferica.

Chimica. — *Sull'aldeide β-ossinaftoica.* Nota di M. Betti e C. M. Mundici, presentata dal Corrispondente A. Piccini.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica agraria. — *Studi sull'assimilazione del carbonio nei vegetali. I. Sulla presunta formazione della formaldeide.* Nota di G. Plancher e C. Ravenna, presentata dal Socio Ciamician [1].

La maggior parte degli scienziati propende a credere, secondo l'ipotesi di A. v. Baeyer [2] che dall'acido carbonico e dall'acqua, in presenza dei corpi clorofilliani, si formi, come primo prodotto, l'aldeide formica, secondo l'equazione:

$$CO_2 + H_2O = H.CHO + O_2$$

Questa ipotesi allo stato attuale è resa probabile da diversi fatti alcuni dei quali di ordine puramente chimico ed altri di ordine biologico.

Anzitutto si sa che dall'aldeide formica per polimerizzazione si ottengono delle sostanze zuccherine [3]. Si sa inoltre che nelle piante gli zuccheri possono essere convertiti, anche all'oscuro, in amido [4] come fu dimostrato in diverse piante e segnatamente nell'*Allium cepa* e nell'*Heliantus tuberosus.* Fu poi anche dimostrato che qualora si istituiscano esperienze in modo da evitare l'azione venefica dell'aldeide formica, cioè adope-

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Agraria della R. Scuola Superiore di Agraria dell'Università di Bologna.

[2] Berichte III, 67 (1870).

[3] Loew, Berichte XXI, 270 (1888). Butlerow, Ann. Chim. Pharm., *120,* 295 (1861).

[4] Bokorny, Pharmazeutische Post, XXXVI, 153; A. F. W. Schimper, Bot. Zeit., 1885, 737.

rando il suo composto bisolfitico, essa può sostituire nell'assimilazione l'anidride carbonica e dare luogo alla sintesi biologica dell'amido (¹).

Si presuppone in questo processo un'azione catalitica del contenuto dei corpi clorofilliani mediante la quale, col concorso della luce solare, la trasformazione avrebbe luogo.

Però finora non è stato trovato in modo ben certo nessun catalizzatore che favorisca questa trasformazione e le stesse esperienze che dimostrerebbero che la clorofilla, fuori dei corpi clorofilliani, eserciti la stessa azione, lasciano adito a serî dubbi e sono state accolte con diffidenza (²). D'altra parte finora non si ha nessuna prova ben certa della presenza di aldeide formica libera nei vegetali.

Diversi autori e segnatamente Reinke e Mori (³) hanno trovato che distillando delle parti verdi di molte piante in attività assimilatoria, si ottiene un prodotto che dà alcune delle reazioni generali delle aldeidi, quali la riduzione della soluzione argentico-ammoniacale e la colorazione del reattivo di Schiff (fucsina scolorata con anidride solforosa). Queste reazioni, se provano la presenza di corpi riduttori e aldeidici, non ci fanno certi che sia presente l'aldeide formica nel distillato.

La questione è assai importante a decidere. Benchè essa non sia essenzialmente connessa alla teoria di Baeyer, inquantochè perchè questa sia verificata non è necessario che l'aldeide formica si trovi libera, ma basterebbe, conoscendo la grande reazionabilità di questo corpo, che se ne potesse ammettere l'esistenza sotto forma dei suoi prodotti di trasformazione; pure il mettere definitivamente fuori di discussione la presenza o l'assenza della formaldeide, costituisce per sè solo un fatto dal quale non può prescindere chi si accinga allo studio dell'assimilazione del carbonio nei vegetali.

Dopo le esperienze di Reinke e di Mori che Loew e Bokorny (⁴) dimostrarono non concludenti per la presenza di formaldeide, non troviamo, per lungo tempo, altro tentativo di scoprire questo corpo.

Alcune esperienze pubblicate alcuni anni fa dal Pollacci (⁵) hanno riaperta la questione. Questo autore crede d'aver dimostrato la presenza dell'aldeide formica nelle piante clorofilliane.

(¹) Bokorny, Pharmazeutische Post, XXXVI, 13.

(²) Rev. gén. bot., XV, 20 (1903).

(³) Berichte XIV, 2144, (1881); Berichte XV, 107, (1882); Reinke und Kraetzschmar, Göttingen Bot. Gart., III, 59 (1889); Reinke und Braunmüller, Berichte der deut. bot. Gesell., XVII, Heft 1 (1899); Mori, Nuovo Giornale Botanico Italiano, XIV (1882); Mori, Proc. verb. della Soc. Toscana di Scienze naturali, 1882.

(⁴) Berichte XV, 695 (1882). Berichte XIV, 2508 (1881). Loew, Bot. Zeit. n. 48, 1882; Loew e Bokorny, Pflügers Archiv f. die gesammte Physiologie, XXVI, 50; Loew, Die chemische Energie der lebenden Zellen, München, 1899.

(⁵) Atti dell'Ist. Bot. dell'Università di Pavia, nuova serie, vol. VII, 1.

I suoi risultati furono messi in dubbio dallo Czapeck ([1]), e segnatamente Bokorny ([2]) con esperienze e con acuto raziocinio nega che l'aldeide formica sia presente nei vegetali clorofilliani.

Essendo tali le nozioni su questo tema, noi, due anni fa, volendo istituire delle ricerche sistematiche sull'assimilazione, abbiamo voluto dapprima sottoporre a nuovo esame l'esperienza del Pollacci e cercare di risolvere dal canto nostro, in un senso o nell'altro, questo problema.

Il risultato delle nostre esperienze si trova nella tesi di laurea presentata da uno di noi (Ravenna), l'anno scorso, alla Facoltà di Scienze di Bologna, per ottenere la laurea in chimica pura (luglio 1903); esso fa parte di un piano più esteso di ricerche sull'assimilazione e lo pubblichiamo solo ora in vista di analoga pubblicazione di Euler ([3]).

Un'esperienza concludente, secondo il Pollacci, da lui eseguita e che brevemente esponiamo, è la seguente: se si prende una pianta di *Vanillia planifolia* e si introduce un suo ramo, senza staccarlo dalla pianta, nel reattivo di Schiff contenuto in bottiglia annerita per impedire l'accesso alla luce, il ramo non si colora col reattivo; neppure si colora un altro ramo posto nel reattivo in condizioni tali da farlo vivere in atmosfera priva di anidride carbonica. Invece un ramo immerso nella stessa soluzione in presenza di anidride carbonica e sotto l'azione della luce, si colora in rosso col predetto reattivo di Schiff.

L'interpretazione che il Pollacci dà di questi fatti è questa: nel ramo illuminato si ha l'attività assimilatoria, quindi formazione di aldeide formica e per ciò il reattivo in contatto con le foglie si colora; nel ramo non illuminato ed in quello vivente in assenza di anidride carbonica non avviene assimilazione, quindi non si forma aldeide formica e perciò il reattivo non si colora.

A noi pare invece che di questo fatto si possa dare anche un'altra spiegazione: nel ramo illuminato avviene l'assimilazione, quindi si sviluppa ossigeno che colora il reattivo; nel ramo tenuto all'oscuro ed in quello tenuto in assenza di anidride carbonica, l'assimilazione è soppressa, non si sviluppa ossigeno, quindi il reattivo di Schiff resta inalterato.

È un fatto noto da tempo che detto reattivo si colora per l'azione dell'ossigeno e dell'aria stessa. Noi pensiamo poi che l'azione dell'ossigeno che si sviluppa immediatamente dalle cellule clorofilliane deve essere particolarmente efficace, inquantochè si osserva che quasi tutte le volte che si sviluppa ossigeno da una reazione chimica a bassa temperatura, questo ha delle proprietà attive, cioè presenta le reazioni dell'ozono.

([1]) Bot. Zeit., 1900, n. 10.
([2]) Chem. Zeit., XXVII, n. 44.
([3]) Berichte XXXVII, 3412 (1904).

Noi non sappiamo se questo, per l'ossigeno che si svolge nell'assimilazione, sia un fatto rigorosamente provato; niente però ci porta ad escluderlo a priori, anzi sembrerebbe dimostrato dalla constatazione sperimentale che nei luoghi ricchi di vegetazione rigogliosa la quantità dell'ozono atmosferico è maggiore che altrove. Ora può darsi che in tal caso l'ozono provenga dalle lente ossidazioni, quale è la respirazione; potrebbe però con certa ragione ascriversi la sua provenienza all'assimilazione. L'ossigeno ozonizzato, colora ben presto il reattivo di Schiff. Lo prova la seguente esperienza:

Abbiamo preso un cilindro a tappo e vi abbiamo introdotto fino a metà una soluzione di fucsina recentemente scolorita con acido solforoso, indi abbiamo finito di riempire il cilindro con ossigeno, lievemente ozonizzato a mezzo di un tubo di Siemens. Il cilindro fu chiuso e spalmato di paraffina. Dopo qualche tempo, la superficie del reattivo era colorata nel rosso caratteristico. Crediamo perciò che l'esperienza del Pollacci, possa essere interpretata anche a nostro modo e che quindi la sua prova per la presenza dell'aldeide formica non sia sicura.

In seguito abbiamo fatto delle prove sul distillato di foglie verdi. La nostra primitiva intenzione era quella di cercare con qualche reattivo di precipitare dal distillato l'aldeide formica, accumulare il precipitato ed identificare in esso l'aldeide predetta. Diciamo però subito che questo programma non fu, come si vedrà, eseguito, perchè in nessuno dei distillati, riscontrammo il comportamento delle soluzioni diluite di aldeide formica.

Abbiamo a tutta prima voluto provare se si poteva arricchire di formaldeide il distillato per successive distillazioni in corrente di gas inerte, riducendola tutta nelle prime porzioni, ed abbiamo trovato che questo non è possibile. Operando con soluzioni molto diluite, tanto il distillato, quanto il residuo del pallone, davano sempre la reazione dell'aldeide. Operando con soluzioni più concentrate, in corrente di anidride carbonica, avemmo questi risultati:

Sol. primitiva (500 ccm.)	1° distillato
8,06 %	9,47 %

Tra 150 e 200 ccm.	Tra 350 e 400 ccm.	Residuo
8,96 %	7,81 %	5,32 %

Come si vede, il distillato anche per concentrazioni alte, non si arricchisce gran fatto e l'aldeide formica resta trattenuta fino all'ultimo. Non si può, cioè, scacciare completamente l'aldeide da una soluzione acquosa. Questo perchè essa, in soluzione, potrebbe forse trovarsi allo stato di idrato.

Il reattivo che ci eravamo proposti di adoperare allo scopo di accumulare l'aldeide formica per precipitazione, era la p-bromofenilidrazina; perchè avevamo constatato che sebbene la p-bromofenilidrazina non sia caratteristica, è però assai sensibile per la formaldeide. In soluzione acetica la p-bromofenilidrazina svela la formaldeide in soluzione acquosa fino all' 1 : 10,000. Il

precipitato è polveroso, amorfo e contiene circa il 13 % di azoto. Non si può purificare per cristallizzazione; è insolubile in acido cloridrico diluito, perciò si forma anche da soluzioni cloridriche.

Prese delle foglie verdi, colte nelle prime ore del pomeriggio, in giorni sereni ed in posizioni fortemente illuminate, furono distillate, tanto in corrente di idrogeno che di anidride carbonica pura, oppure ancora nel vuoto.

Avemmo dei distillati che con p-bromofenilidrazina davano una leggera albescenza o precipitato, ma questo era solubile in acido cloridrico.

Siccome questi distillati, davano reazione molto marcata col nitrato d'argento ammoniacale, abbiamo provato se questo reattivo fosse più o meno sensibile alla formaldeide della p-bromofenildrazina. Abbiamo trovato che è meno sensibile. Perciò concludiamo che le sostanze che davano in questo caso la reazione col nitrato d'argento, non sono formaldeide.

Siamo allora passati a sperimentare colle due reazioni della formaldeide proposte da Rimini [1] che sono caratteristiche e molto sensibili. La prima delle reazioni si fa così: si aggiunge alla soluzione in esame 1 cmc. di cloridrato di fenilidrazina al 4 %, cinque o sei goccie di nitroprussiato sodico al 0,5 %, quindi si alcalinizza fortemente con soluzione concentrata di soda caustica. La presenza di formaldeide è accusata da una colorazione azzurra intensa. La reazione è sensibile a soluzioni diluite 1:50,000. Una colorazione rosea o rossa non è caratteristica per la formaldeide; è data anche dal reattivo da solo e proviene dall'azione del nitroprussiato sodico sulla fenilidrazina in presenza di alcali (Angeli).

Pollacci pure si servì di questo reattivo e ci fa conoscere che in alcuni casi, ottenne la colorazione azzurra; in altri soltanto una colorazione rossa e crede che ciò sia dovuto alla influenza di altri corpi presenti nel distillato che ostacolano la reazione caratteristica.

Come si vedrà dallo specchio dei risultati, noi non ottenemmo mai, da nessuno dei distillati, il minimo accenno alla colorazione azzurra, ma solo la colorazione rosso-rosea non caratteristica.

Le sostanze presenti nel distillato non ostacolano poi la reazione, perchè aggiungendo allo stesso una traccia di formaldeide avemmo sempre la colorazione azzurra.

L'altra reazione di Rimini si fa trattando la soluzione in esame con 1 cmc. di soluzione di cloridrato di fenilidrazina al 4 %, 1 cmc. di cloruro ferrico al 4 % ed acidificando quindi con acido cloridrico concentrato. Quando è presente formaldeide, si ha una colorazione rosso viva.

Neppure con questo reattivo che è più sensibile del primo 1 : 200,000 abbiamo potuto constatare la presenza di formaldeide nei distillati.

Nel quadro seguente sono riassunti i risultati delle reazioni fatte sui distillati di foglie di diverse piante che riuscirono tutti negativi per l'aldeide formica.

[1] Annali di farmacoterapia e di chimica, 1898, n. 3.

NOME DELLA PIANTA		
	BROMOFENILIDRAZINA	NITRATO D'ARGENTO AMMONIACALE
Quercus robur	Precipitato bianco solubile in HCl	Riduzione abbondante . . . .
Siringa vulgaris	Prec. bianco scarso »	Riduzione scarsa. . . . . .
Medicago sativa	» »	» . . . . . .
Sambucus nigra	Precipitato bianco »	Riduzione abbondante . . . .
Ulmus campestris	Prec. bianco scarso »	Riduzione scarsa. . . . . .
Robinia pseudo Acacia	Precipitato bianco »	» . . . . . .
Hedera Helix	Non precipita »	Non riduce . . . .
Aesculus Hyppocastanum	Prec. bianco scarso »	Riduzione scarsa. . . . . .
Malva sylvestris	» »	» . . . . . .

Anche per questa via resta dimostrato che le sostanze aldeidiche presenti nel distillato non sono aldeide formica.

Pensammo in seguito che anche se l'aldeide formica si forma, essa appena formatasi deve reagire con qualcuno dei costituenti dei vegetali dai quali la aldeide formica può non essere ripristinata dall'azione dell'acqua all'ebullizione e che perciò solo non si trovi nel distillato. Abbiamo quindi istituito la seguente esperienza:

Triturando circa 300 gr. di foglie di spinaci raccolte mentre si trovavano in buone condizioni pel processo di assimilazione, addizionandole di circa 100 ccm. di soluzione di formaldeide alle concentrazioni di 1 : 10000 fino a 1 : 1000 e lasciandole stare per qualche ora, questa non si riscontrava con nessuna delle reazioni più sensibili nel distillato. Solo quando si superava la concentrazione dell'1 : 1000 poteva essere rivelata. La distillazione si faceva a bagno salato.

Ora è da notarsi che l'aldeide formica non potrebbe mai superare nei vegetali queste concentrazioni, inquantochè la formaldeide in soluzioni all'1 : 20000 sospende l'assimilazione, e già all'1 : 50000 la ostacola [1].

Questa esperienza dimostra dunque che l'aldeide formica non si può rinvenire nel distillato delle piante coi metodi già praticati, perchè, anche se

[1] Bokorny, Chem. Zeit., 1903, 1, 526.

REAGENTI

Reattivo di Schiff	I - Reattivo di Rimini	II - Reattivo di Rimini
Colorazione rosso-viola	Colorazione rossa	Nessuna colorazione.
"	"	"
"	"	"
"	"	"
"	"	"
"	"	"
Nessuna colorazione	"	"
Colorazione rosso-viola	"	"
"	"	"

presente, sarebbe trattenuta, dalle sostanze contenute nel vegetale, sotto forma di composti non scindibili dall'acqua bollente.

Allora volemmo vedere se essa si trovasse combinata. Prendemmo degli spinaci, li triturammo con una trituratrice meccanica a poltiglia finissima quindi li torchiammo. Sul succo spremuto ancora torbido oppure sul filtrato e così pure sulla poltiglia posta in istrato sottile su piastrina di porcellana, provammo la seconda reazione di Rimini. Non avemmo alcuna colorazione. Invece aggiungendovi delle tracce di formaldeide, comparve tosto ben distinta la colorazione rossa caratteristica. Questa colorazione si potè ottenere anche lasciando stare la sostanza con formaldeide dopo due ore. Questa esperienza rende non probabile anche la presenza di formaldeide nelle foglie verdi allo stato di combinazione.

Con queste esperienze crediamo d'aver escluso la presenza dell'aldeide formica nei tessuti verdi durante l'assimilazione.

Se si vuole ammettere che realmente per la formazione dell'amido si passi attraverso alla formaldeide, bisogna supporre che essa si leghi tosto con qualcuno dei componenti delle cellule clorofilliane, in modo da perdere completamente le sue caratteristiche, oppure formi subito dei composti di condensazione.

La mancanza assoluta di altra ipotesi più plausibile fa sì che l'ipotesi di A. v. Baeyer non possa tuttavia essere abbandonata.

Geologia. — *Contributo allo studio del Trias superiore del Montenegro.* Nota di DOMENICO DEL CAMPANA, presentata dal Socio C. DE STEFANI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Mineralogia. — *Analisi di Lawsoniti italiane* [1]. Nota di F. ZAMBONINI, presentata dal Socio G. STRÜVER.

La lawsonite fu, come è noto, scoperta nel 1895 contemporaneamente da F. H. Ransome e Ch. Palache [2]; poco dopo veniva riconosciuta dall'ingegnere S. Franchi [3] in parecchie rocce italiane.

Due anni or sono il mio amico Franchi, tanto gentile con me, mi donò sia i cristalli da lui isolati dalle rocce della Rocca Niera, nell'alta Val Chianale, e da quelle della Val Maira, sia quelli di California, che egli aveva avuti dal Ransome. Eseguii allora l'analisi della lawsonite di questi tre giacimenti, con tanto maggior piacere in quanto la composizione chimica della lawsonite americana (l'unica analizzata) era imperfettamente conosciuta, poichè le analisi di Palache e di Ransome concordavano assai poco tra loro e con i numerosi richiesti dalla formula $H_4 Ca Al_2 Si_2 O_{10}$ da essi ammessa. Io trovai allora che la lawsonite americana e l'italiana hanno l'identica composizione, che è in accordo perfetto con la formula ora riferita di Ransome e Palache.

Per varie ragioni non pubblicai allora i risultati da me ottenuti. Qualche mese fa Hillebrand [4] fece conoscere una nuova analisi della lawsonite di California che coincideva perfettamente con la mia, cosicchè questa veniva ad essere resa inutile. Prima che altrettanto accada con le altre due da me eseguite, credo opportuno darne comunicazione, tanto più che finora l'identità del minerale italiano con quello di California si basa soltanto sui caratteri ottico-cristallografici, all'infuori di alcuni saggi approssimativi eseguiti dall'ing. Mattirolo.

(1) Torino, Laboratorio chimico della R. Scuola di Applicazione per gli Ingegneri.

(2) *Ueber Lawsonit, ein neues gestensbildendes Mineral aus Californien.* Zeitsch. f. Kryst. u. s. w., 1895, XXV, 530.

(3) *Sulla presenza del nuovo minerale lawsonite, come elemento costituente in alcune rocce italiane.* Atti R. Acc. Scienze di Torino, 1896-97, XXXII adunanza del 27 dicembre 1896.

(4) W. T. Schaller e W. F. Hillebrand. Amer. Journ. of Science, 1904, [4], XVII, 195.

Le analisi furono eseguite attaccando la polvere del minerale col carbonato sodico-potassico: per la determinazione degli alcali si impiegò il metodo di Smith.

Lawsonite della Rocca Niera. — I risultati ottenuti sono i seguenti:

SiO_2	38.37
Al_2O_3	32.27
Fe_2O_3	0.23
CaO	18.14
MgO	0.18
Na_2O (con tracce di K_2O)	0.36
H_2O	11.02
	100.57

Lawsonite di Val Maira. — Di questa ho avuto a mia disposizione una quantità assai piccola (gr. 0,3258): non ho perciò cercato di determinare la soda eventualmente presente:

SiO_2	38.21
Al_2O_3	31.98
Fe_2O_3	tr.
CaO	18.23
MgO	0.25
H_2O	11.24
	99.91

Queste analisi sono in accordo assai soddisfacente con la formula $H_4CaAl_2Si_2O_{10}$, la quale richiede:

SiO_2	38.33
Al_2O_3	32.43
CaO	17.80
H_2O	11.44
	100.00

Cristallografia. — *Studio cristallografico di due fumarati.* Nota di Emilio Repossi [1], presentata dal Socio G. Struever.

Nello scorso anno dal laboratorio di chimica organica della R. Scuola Superiore di Agricoltura di Milano ebbi in istudio numerosi cristalli di *fumarato mono-potassico*, sostanza non per anco nota cristallograficamente. L'esame goniometrico mi dimostrò subito trattarsi di una sostanza triclina e la cosa mi parve degna di considerazione, perchè il *fumarato mono-ammonico*, già da tempo studiato dal Pasteur [2], fu da questo autore descritto come monoclino: come ognuno sa, è raro il caso che il sale ammonico ed il sale potassico del medesimo acido non siano isomorfi o non presentino grandi analogie cristallografiche tra di loro.

Desideroso pertanto di ristudiare il *fumarato mono-ammonico*, assai sommariamente descritto dal Pasteur, potei, in grazia alla squisita cortesia del prof. Bruni, della R. Università di Bologna, avere una notevole quantità di questo sale, appositamente preparato, ed ottenere numerosi cristalli in varie riprese ed in condizioni varie.

Il *fumarato mono-ammonico* cristallizzò sempre in forme appartenenti al sistema triclino ed anche con abito assolutamente costante. Esso non si può chiamare isomorfo col *fumarato mono-potassico*, perchè, come si rileva dalle descrizioni seguenti, il rapporto tra i parametri fondamentali sugli assi x ed y, ed uno degli angoli tra gli assi hanno nei due sali valori alquanto differenti, ma non mancano certo notevoli analogie. Farò innanzi tutto rilevare la grande somiglianza fra gli angoli delle facce appartenenti alla zona $[01\bar{1}]$, che nei due sali è la più ricca di facce e in entrambi costantemente striata parallelamente all'asse della zona.

Marcate analogie angolari si trovano anche nella zona parallela a z.

Noterò poi che in entrambe le sostanze si osserva una sfaldatura secondo $\{\bar{1}11\}$.

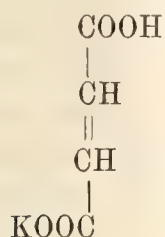
(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di mineralogia del Museo Civico di Storia Naturale di Milano.

(2) L. Pasteur, *Nouvelles recherches sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et le phénomène de la polarisation rotatoire* (Annales de Chimie et de Physique, serie III, vol. 31°, 1851).

Gli angoli dati dal Pasteur (1) non trovano nessun riscontro nella numerosa serie degli angoli da me misurati, di modo che sembrami dover senz'altro escludere la identità cristallografica della sostanza da lui studiata con quella studiata da me.

Rimane l'ipotesi che il *fumarato mono-ammonico* sia una sostanza dimorfa e che il Pasteur ne abbia studiata una modificazione monoclina.

Pur non escludendo in modo assoluto questa supposizione, non mancherò per altro di notare che ciò sembra essere contraddetto dai risultati da me ottenuti in numerose cristallizzazioni fatte variando le condizioni ed i solventi.

Fumarato mono-potassico.

Sistema cristallino: *triclino*, classe pinacoidale.

$$a:b:c = 1.04106:1:0.46060$$

$$\alpha = 74^\circ.52'.29'' \; ; \; \beta = 90^\circ.53' \; ; \; \gamma = 76^\circ.27'.6''$$

Forme osservate: $\{100\}, \{010\}, \{001\}, \{110\}, \{1\bar{1}0\}, \{120\}, \{011\}, \{111\}, \{1\bar{1}1\}, \{\bar{1}11\}, \{\bar{1}\bar{1}1\}, \{311\}, \{\bar{3}11\}, \{3\bar{1}1\}, \{511\}$.

(1) Le forme osservate dal Pasteur nella sostanza da lui studiata sono: $\{100\}, \{001\}, \{110\}$ e $\{\bar{1}11\}$.

Egli dà i seguenti angoli misurati:

$$(100):(001) = 93^\circ.9'$$
$$(110):(\bar{1}10) = 70^\circ.$$
$$(\bar{1}11):(1\bar{1}1) = 47^\circ.8'$$

Dai quali si può calcolare $a:b:c = 1.4303:1:0.4299$ (vedi C. F. Rammelsberg, *Handbuch der Krystallographisch-Physikalischen Chemie*, II. Abth., pag. 298; Leipzig, 1882).

Spigoli misurati	Angoli osservati — Medie	Angoli calcolati	N.	Limiti delle osservazioni
$(100) . (0\bar{1}0)$	76°. 12′	*	5	75°. 59′ — 76°. 23′
$(100) . (00\bar{1})$	87. 12. 30	*	5	86. 52 — 87. 27
$(001) . (0\bar{1}0)$	74. 39	*	5	74. 35 — 74. 42
$(001) . (1\bar{1}1)$	31. 32	*	5	31. 23 — 31. 40
$(0\bar{1}0) . (1\bar{1}1)$	51. 11. 30	*	4	51. 10 — 51. 14
$(100) . (110)$	55. 00	54°. 39′. 2″	4	54. 54 — 55. 8
$(100) . (1\bar{1}1)$	63. 35	63. 28. 3	2	— —
$(100) . (311)$	37. 41	38. 8. 41 ½	2	— —
$(100) . (3\bar{1}1)$	39. 21	39. 7. 46	4	39. 14 — 39. 28
$(100) . (3\bar{1}\bar{1})$	35. 57	35. 27. 46	1	— —
$(100) . (511)$	24. 45	24. 47. 7	2	— —
$(010) . (\bar{1}10)$	36. 17	36. 24. 29	2	— —
$(010) . (120)$	26. 26	26. 51. 13	1	— —
$(010) . (111)$	84. 23	84. 19. 25	4	84. 21 — 84. 25
$(010) . (\bar{1}11)$	73. 40	73. 30. 58 ½	2	73. 38 — 73. 43
$(010) . (11\bar{1})$	59. 25	59. 8. 30	1	— —
$(010) . (311)$	94. 2	93. 47. 25	1	— —
$(010) . (\bar{3}1\bar{1})$	56. 32	56. 30. 00	1	— —
$(001) . (011)$	27. 27	27. 34. 45	4	27. 24 — 27. 28
$(001) . (111)$	32. 33	32. 42. 50	1	— —
$(001) . (\bar{1}11)$	39. 15	39. 30. 51	5	39. 9 — 39. 21
$(001) . (\bar{1}\bar{1}1)$	26. 31	26. 39. 47	2	26. 30 — 26. 32
$(110) . (111)$	69. 4	68. 52. 48 ½	2	— —
$(110) . (11\bar{1})$	52. 39. 30	52. 42. 40	2	52. 36 — 52. 43
$(110) . (\bar{1}1\bar{1})$	—	83. 38. 37	—	— —
$(110) . (311)$	56. 29	56. 8. 52 ½	1	— —
$(110) . (\bar{3}1\bar{1})$	97. 31	98. 5. 7	2	97. 28 — 97. 33
$(110) . (511)$	53. 57	53. 31. 17	2	— —
$(1\bar{1}0) . (1\bar{1}1)$	43. 46	43. 48. 33	2	— —
$(1\bar{1}0) . (3\bar{1}1)$	24. 14	24. 21. 17	2	24. 8 — 24. 20
$(1\bar{1}0) . (1\bar{1}\bar{1})$	62. 22	62. 7. 18 ½	4	62. 17 — 62. 27
$(011) . (111)$	24. 00	24. 35. 16	1	— —
$(011) . (\bar{1}11)$	—	29. 58. 3	—	— —
$(111) . (1\bar{1}1)$	44. 26	44. 29. 6	4	— —
$(111) . (311)$	31. 22	30. 59. 48	2	— —
$(1\bar{1}1) . (\bar{1}\bar{1}1)$	39. 20	39. 31. 10	2	— —
$(1\bar{1}1) . (311)$	44. 9. 30	44. 7. 47	2	44. 5 — 44 14
$(\bar{1}11) . (\bar{1}\bar{1}1)$	47. 13	47. 20. 31 ½	1	— —
$(\bar{1}11) . (\bar{3}11)$	27. 26	27. 26. 49	1	— —
$(311) . (511)$	13. 21	13. 21. 31	1	— —
$)3\bar{1}1) . (511)$	28. 31	28. 23. 38	2	28. 28 — 28. 34

I cristalli studiati furono con difficoltà ottenuti da soluzione acquosa. I migliori misurati presentano dimensioni massime di 2-3 mm., ma se ne ottennero anche di molto più grandi.

Essi sono generalmente allungati secondo [001] e non di rado, specie i più grandi, tabulari secondo }100{, che è sempre molto sviluppata.

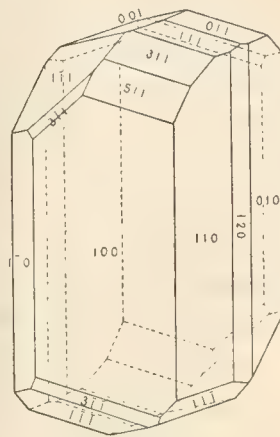
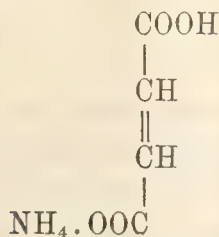
Le facce sono in genere buone, molto piane e brillanti, salvo quelle della zona [$01\bar{1}$], che si presentano spesso doppie o striate parallelamente a questo spigolo.

I cristalli sono frequentemente assai ricchi di forme (fig. 1): fra queste prevalgono però sempre }100{, }110{, }010{, }$\bar{1}11${, }$1\bar{1}1${, }$\bar{1}\bar{1}1${ e }311{, che sono costantemente presenti: rarissima la }120{.

Unica sfaldatura osservata è quella secondo }$\bar{1}11${, perfettissima.

Fig. 1.

I cristalli sono limpidi ed incolori.

Sulla faccia ($\bar{1}11$) una direzione di estinzione fa un angolo di 26° con lo spigolo [$0\bar{1}1$] nell'angolo acuto [$0\bar{1}1$] . [101].

Fumarato mono-ammonico.

Sistema cristallino: *triclino*, classe pinacoidale.

$$a : b : c = 0.858717 : 1 : 0.455773$$

$$\alpha = 81°.10'.38'' \; ; \; \beta = 89°.59'.48'' \; ; \; \gamma = 75°.17'.48''$$

Forme osservate: }100{, }010{, }110{, }011{, }111{, }$\bar{1}11${, }131{, }$\bar{1}31${, }$1\bar{3}1${, }$\bar{3}11${.

Spigoli misurati	Angoli osservati — Medie	Angoli calcolati	N.	Limiti delle osservazioni
(100) . (010)	104°.53′	*	5	104°.32′ — 105°.23′
(100) (110)	47. 14	*	4	47. 11 — 47. 34
(100) . (111)	65. 54	*	15	65. 33 — 66. 10
(010) . (111)	81. 11	*	5	81. 6 — 81. 24
(011) . (111)	28. 33	*	6	28. 6 — 29. 8
(100) . (0$\bar{1}$0)	75. 8	75°. 7′	5	74. 37 — 75. 29
(100) . (1$\bar{1}\bar{1}$)	59. 20	59. 22. 15″	12	59. 10 — 60. 3
(100) . (13$\bar{1}$)	49. 4	49. 30. 52	1	— —
(010) . ($\bar{1}$11)	67. 58	67. 45. 27	11	67. 19 — 68. 12
(010) . ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	98. 53	98. 49.	5	98. 38 — 99. 11
(010) . (131)	45. 33	45. 20. 10	1	— —
(010) . ($\bar{1}$31)	38. 44	38. 23. 17	3	38. 39 — 38. 49
(010) . (13$\bar{1}$)	38. 8	38. 37. 11	11	38. 1 — 38. 17
(011) . ($\bar{1}$11)	26. 7	26. 10. 45	8	25. 53 — 26. 35
(111) . ($\bar{1}$11)	54. 54	54. 44. 15	9	54. 44 — 55. 2
(111) . (131)	35. 51	35. 50. 50	1	— —
(111) . ($\bar{1}\bar{3}$1)	76. 47	76. 55. 12	3	76. 42 — 76. 57
($\bar{1}$11) . ($\bar{1}$31)	29. 12	29. 22. 10	6	28. 55 — 29. 27
($\bar{1}$11) . ($\bar{1}\bar{3}$1)	73. 52	73. 37. 22	9	73. 25 — 74. 34
($\bar{1}$11) . ($\bar{3}$11)	29. 17	29. 8. 48	1	— —

I cristalli di questa sostanza, limpidi ed incolori, furono ottenuti con qualche difficoltà da soluzione acquosa; migliori son quelli che si hanno da soluzione in un miscuglio di circa due parti d'acqua ed una parte di alcool etilico. Soluzioni in altri solventi diedero cristalli meno adatti ad esatte misure.

I cristalli misurabili hanno generalmente la dimensione massima di qualche millimetro e sono non di rado allungati secondo [001]; essi sono di consueto dati dalla combinazione di {100{, }010}, }111}, {$\bar{1}$11} e {$\bar{1}$31{, che prevalgono costantemente anche pel loro sviluppo. Le altre forme si presentano più di rado e le loro facce sono sempre molto piccole.

Le facce sono d'ordinario piane e lucenti, salvo quelle della zona [01$\bar{1}$], che sono in generale striate secondo questa direzione.

La fig. 2 rappresenta un cristallo di *fumarato mono-ammonico* nell'abito più comune.

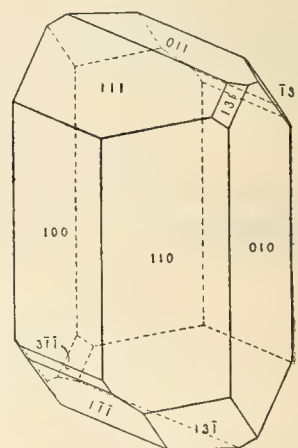



Fig. 2.

Fig. 3.

La sfaldatura è perfetta secondo $\{100\}$: un'altra sfaldatura, meno perfetta, fu osservata secondo $\{\bar{1}11\}$.

Sulla faccia (100) una direzione di estinzione fa un angolo di 37° con lo spigolo [001] nell'angolo piano acuto $[001] . [0\bar{1}1]$.

Nelle varie cristallizzazioni, che potei eseguire in grazia dell'abbondante materiale posto a mia disposizione, l'abito dei cristalli si mantenne sempre costante: da una sola di esse potei ritirare dei geminati. Essi sono molto semplici: sono geminati di contatto e il contatto avviene secondo (100), ch'è pure piano di geminazione.

La fig. 3 rappresenta appunto uno di tali geminati: nella tabella seguente riporto alcuno degli angoli di geminazione più caratteristici.

Spigoli misurati	Angoli osservati — Medie	Angoli calcolati	N.	Limiti delle osservazioni	
$(010) . \underline{(0\bar{1}0)}$	29°. 44′	29°. 46′	1	—	—
$(\bar{1}\bar{1}0) . \underline{(110)}$	85. 32	85. 32	1	—	—
$(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) . \underline{(111)}$	48. 47	48. 12	1	—	—
$(\bar{1}11) . \underline{(1\bar{1}\bar{1})}$	61. 14	61. 15. 30	1	—	—

Fisiologia. — *Ricerche sulla meccanica dell'apparato digerente del pollo. La meccanica della masticazione gastrica.* Nota del dott. Gilberto Rossi, presentata dal Socio G. Fano [1].

In due Note precedenti [2], alle quali rimando per tutto ciò che riguarda i metodi di studio, mi sono occupato delle funzioni motrici dello stomaco del pollo; con le presenti ricerche ho voluto studiare particolareggiatamente il meccanismo della *masticazione* che si compie nello stomaco muscolare. Non sarà inutile far precedere qualche breve osservazione all'esposizione dei fatti. Consideriamo nella sezione trasversa di un *ventre muscolare* (fig. 1) l'arcata formata da un fascetto di cellule: il complesso di forze che esso svolge contraendosi si può grossolanamente ridurre a due componenti *ab*, *bc*; la *ab* tende ad avvicinare i due ventri muscolari tra di loro, la *bc* a diminuire il

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia del R. Istituto superiore di Firenze diretto dal prof. G. Fano.

[2] Gilberto Rossi, *Ricerche sulla meccanica dell'apparato digerenle del pollo. Le funzioni motrici dello stomaco.* Rend. della R. Accad. dei Lincei, ser. V, vol. XIII, fasc. 8°, pag. 356, e fasc. 9°, pag. 402, 2° sem. 1904.

diametro trasverso di essi; alla diminuzione di questo diametro è legato di necessità un aumento del diametro *e f* ed è questa una seconda causa di avvicinamento tra le superfici interne dei ventri. Questo secondo fattore nei rigonfiamenti si può trascurare per il piccolo spessore delle pareti.

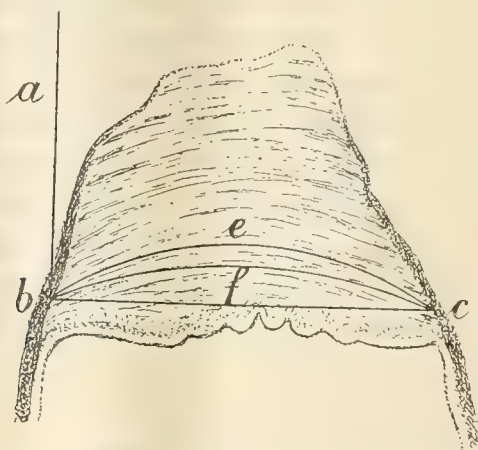



Fig. 1. Sezione trasversa di un ventre muscolare di stomaco di pulcino.

I fatti confermano punto per punto queste deduzioni:

L'inalzamento che durante la contrazione subisce una leva appoggiata sul ventre anteriore, dimostra l'aumento del diametro dorso-ventrale.

La compressione che subisce nello stesso tempo il palloncino di gomma posto nella cavità gastrica tra i due ventri muscolari, dimostra che questi si spingono durante la contrazione verso la cavità; questo fatto viene confermato dall'esame radioscopico.

Che le masse muscolari diminuiscono il loro diametro trasverso si vede bene in uno stomaco messo allo scoperto rapidissimamente durante una contrazione; si possono in tal caso dimostrare in ciascun ventre muscolare due infossature laterali, che subito spariscono per l'immediato cessare della contrazione.

L'avvicinarsi dei ventri induriti per la contrazione, costituisce la causa principale dello schiacciamento e della frantumazione dei corpi solidi contenuti nella cavità gastrica. Alla triturazione di questi contribuisce però un altro fattore importante, il continuo rimescolamento, cioè, prodotto dalle varie cause che verrò enumerando.

I. Quando l'onda di contrazione attraversa i due ventri muscolari, i materiali alimentari compressi sfuggono e si raccolgono nei rigonfiamenti, le pareti dei quali sottili, e prive di rivestimento tendineo, si distendono cedendo alla pressione. Quando lo stomaco è pieno, si possono palpare infatti benissimo attraverso le pareti addominali, i rigonfiamenti che si dilatano, e questa

dilatazione si può registrare facilmente per mezzo di leve (fig. 2); se

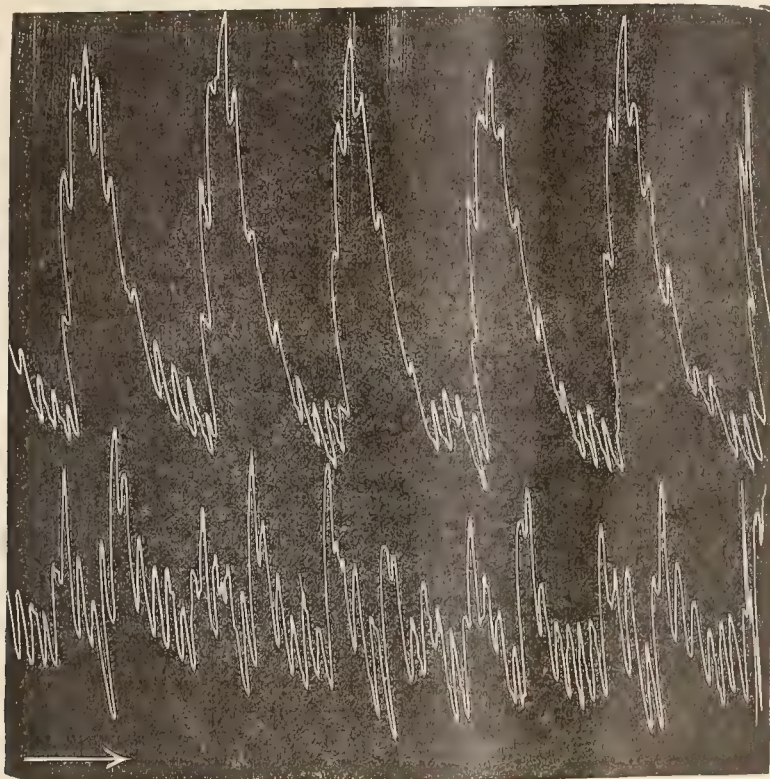



Fig 2. — I tracciati sono ottenuti in uno stomaco ripieno di cibo; quello superiore è scritto da una leva appoggiata sul ventre muscolare e ne riproduce la curva di contrazione, quello inferiore è scritto dalla leva appoggiata sul rigonfiamento caudale e presenta due sollevamenti, un primo che precede la contrazione del ventre muscolare e che è dovuta al passaggio dell'onda di contrazione sotto la leva; un secondo contemporaneo alla contrazione dei ventri che è dovuto alla distensione passiva del rigonfiamento.

lo stomaco è quasi vuoto questa dilatazione dei rigonfiamenti manca (fig. 3);

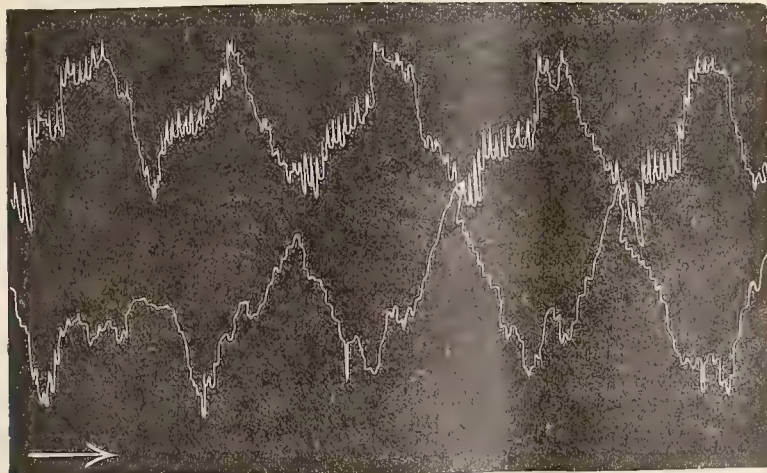



Fig. 3. — I tracciati sono ottenuti alla stessa maniera di quelli rappresentati nella fig. 2, soltanto furono presi in un animale tenuto lungo tempo a digiuno. Nel tracciato inferiore, che è scritto dalla leva appoggiata sul rigonfiamento, si nota un solo sollevamento dovuto al passaggio dell'onda di contrazione che precede la contrazione del ventre muscolare.

se è semipieno, essa si avverte, ma è poco accentuata. L'esame radioscopico conferma tutto ciò mostrando che durante la contrazione i ventri si avvicinano tra di loro, e che i rigonfiamenti, quando lo stomaco è pieno, si dilatano enormemente.

II. Quando i ventri si rilasciano, la cavità compresa tra di essi aumenta la propria capacità, e permette ai rigonfiamenti di ritrarsi, probabilmente per elasticità, e di respingere fuori una parte del contenuto che vi si era raccolto. L'esame radioscopico mostra all'evidenza questo fatto.

III. Al partire della nuova onda di contrazione, che rimpiccolisce la cavità dei rigonfiamenti, un'altra parte di contenuto emigra da questi e si raccoglie tra i ventri, che non sono ancora contratti. Anche questo fatto è mostrato dall'esame radioscopico.

IV. La seguente esperienza rende conto infine di un'altra causa di rimescolamento: introduco con una sonda nello stomaco ghiandolare, successivamente, coll'intervallo di qualche minuto, prima 50 pallini da caccia di un calibro, poi 50 di un calibro differente; dopo 5 minuti ucciso l'animale, ritrovo lo stomaco ghiandolare perfettamente vuoto. I pallini sono passati tutti nello stomaco muscolare e sono frammisti alla massa di materiali alimentari, però la maggior parte di quelli introdotti prima si trovano nella parte ventrale della cavità, quelli introdotti dopo, nella parte dorsale. La direzione delle onde di contrazione nel segmento dorsale e in quello ventrale spiega questa disposizione: i pallini che prima arrivano nel rigonfiamento craniale sono spinti dalle contrazioni che vi si iniziano, lungo il segmento dorsale fino all'estremo caudale; le onde che in senso contrario partono da quest'ultimo li trascinano di nuovo in alto lungo il segmento ventrale; quindi mentre i pallini introdotti prima percorrono la via di ritorno, quelli introdotti dopo discendono ancora. Questo vale solo per i primi minuti, poichè in seguito le forze già studiate bastano a distruggere completamente questa disposizione; difatti dopo una decina di minuti le due specie di pallini sono completamenti mescolate.

Una ultima esperienza illustra complessivamente i varî fatti già esposti. Spingo una verga di piombo fino allo stomaco muscolare, e dopo qualche tempo osservo le impronte che vi hanno lasciato varie pietruzze fatte inghiottire precedentemente all'animale. In corrispondenza dei ventri queste impronte sono profonde e mostrano chiaramente che i corpi duri furono con forza compressi contro il piombo; i due punti di maggior compressione non si corrispondono per i due ventri, (ciò corrisponde anche al dato anatomico che mostra che il punto di maggior spessore del segmento ventrale è situato più cranialmente). Al di sopra e al di sotto di questi due punti le impronte sono meno profonde e appariscono come strie dirette verso i due rigonfiamenti, esse sono l'indice degli spostamenti continui che il contenuto gastrico subisce dal centro dello stomaco muscolare agli estremi, e viceversa. Durante la digestione, una

porzione del contenuto dello stomaco muscolare, e più specialmente la parte liquida o semiliquida, può refluire nello stomaco ghiandolare. Se infatti a un pollo da lungo tempo digiuno, nel cui succo gastico non si riscontra nessun granello di amido, si si fanno ingerire alcuni chicchi di grano, nello stomaco ghiandolare dell'animale ucciso si ritrova una poltiglia contenente moltissimi granuli d'amido.

Decorso dell'attività meccanica. Lo stomaco muscolare non è mai in riposo assoluto: durante la digestione e durante il digiuno si contrae con

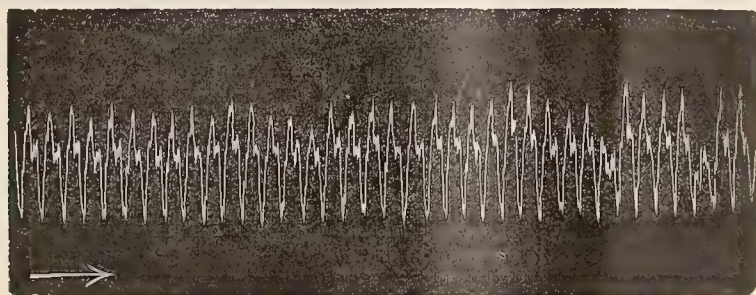



Fig. 4. — Il tracciato è ottenuto col sistema dei due tamburi trasmettitori applicati sull'addome animale digiuno da 24 ore. I movimenti della leva piccoli e frequenti sono dovuti agli atti respiratorî, gli altri più grandi e più rari alle contrazioni dello stomaco muscolare.

un ritmo continuo e regolare i cui caratteri variano però nei varî periodi; nel digiuno prolungato, 24-48 ore, il ritmo è assai più frequente di quando l'organo si trova in qualunque altra condizione, le contrazioni regolari e

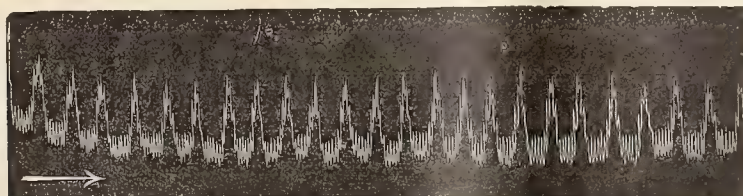



Fig. 5. — Tracciato ottenuto sullo stesso animale mezz'ora dopo una abbondante ingestione di grano.

disposte a intervalli uguali oscillano tra le 200 e le 250 all'ora (fig. 4). Se si nutre l'animale che ha così digiunato, un quarto o mezz'ora dopo l'ingestione del cibo, il numero delle contrazioni comincia a rallentare e discende a 100-120 all'ora (fig. 5), mentre contemporaneamente aumenta la loro ampiezza: questi caratteri si vanno accentuando sempre più per qualche tempo e si mantengono poi costanti per tutta la durata della digestione, che, a seconda della quantità di cibo ingerito, varia da mezz'ora a due o tre ore

(fig. 6). Alla fine di questa, il ritmo rallenta ancora di frequenza (40-50

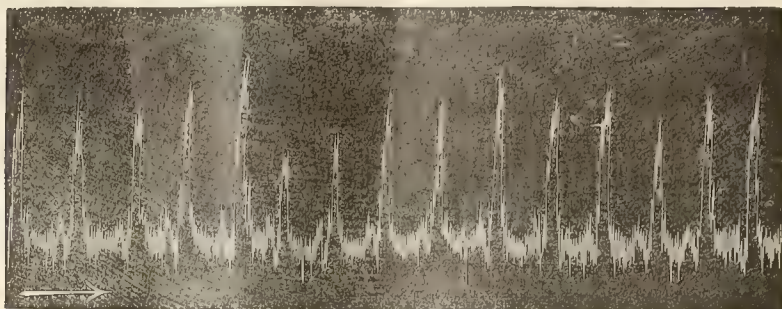



Fig. 6. — Lo stesso animale in piena attività digestiva.
Il tempo impiegato per scrivere ciascuno di questi tre ultimi tracciati è di circa 10 minuti.

contrazioni all'ora) ed è solo dopo dieci o quindici ore di digiuno che essa aumenta di nuovo.

CONCLUSIONI.

Durante la contrazione si restringe la cavità compresa tra i ventri muscolari, sia perchè questi vengono ad essere attratti l'uno verso l'altro, sia perchè, per aumento del diametro dorso-ventrale, vengono a fare maggiore sporgenza. Alla potente contrazione delle grosse masse muscolari che formano i ventri, si deve la compressione e la frantumazione del contenuto gastrico, lo sminuzzamento del quale è facilitato dal continuo rimescolamento prodotto dalle seguenti cause:

a) Durante la contrazione dei ventri muscolari che si avvicinano tra loro, il contenuto solido dello stomaco è spinto in gran parte nei rigonfiamenti, le pareti dei quali, sottili e prive di rivestimento tendineo, si dilatano agendo quasi come valvole di sicurezza.

b) Quando i ventri si rilasciano, le pareti dei rigonfiamenti si ritraggono per elasticità e spingono di nuovo i materiali tra i ventri.

c) Al partire di una nuova onda di contrazione le pareti dei rigonfiamenti si contraggono attivamente, e questi si svuotano ancora maggiormente.

d) Le due onde di contrazione, procedendo in senso inverso nel segmento dorsale e in quello ventrale, fanno pure procedere in senso inverso quei corpi che sono con essi in diretto contatto.

Lo stomaco muscolare non si trova mai in stato di riposo assoluto; la frequenza delle sue contrazioni è massima nel digiuno prolungato e varia nei diversi periodi della digestione.

Patologia vegetale. — *Di una forma speciale della « malattia degli sclerozi » nei fagiuoli* [1]. Nota di L. Petri, presentata dal Corrispondente G. Cuboni.

Sopra molte piante di una varietà di fagiuoli (*Phaseolus sphaericus aurelianensis*), coltivate nel terreno annesso al R. Museo Agrario di Roma, è comparsa in quest'autunno una forte infezione riferibile con tutta probabilità alla *Sclerotinia Libertiana* Fuck. [2], con caratteri però alquanto diversi da quelli comunemente noti e descritti per la malattia causata da questo fungo [3].

Il particolare modo d'infezione che ora descriverò brevemente è stato senza dubbio favorito dal grado elevato di umidità del luogo di cultura, ma come fattore necessario si presenta con la massima evidenza il reciproco collegamento delle diverse proprietà biologiche del parassita e della pianta attaccata.

Il carattere nuovo, o per lo meno assai raro presentato dalla malattia in discorso, è in relazione appunto con quest'ultimo fatto; esso consiste principalmente nell'essersi l'infezione limitata quasi esclusivamente ai soli frutti e in secondo luogo nel manifestarsi con sviluppo notevolissimo solamente sulla superficie esterna degli organi attaccati; in quei casi nei quali anche il caule mostrasi ammalato è certamente evidente l'origine affatto secondaria della sua infezione.

La malattia si manifesta sopra le valve del frutto con una macchia gialliccia in corrispondenza della quale i tessuti mostrano un avvallamento che va aumentando sensibilmente mano mano che la disorganizzazione diventa maggiore; il micelio si sviluppa allora potentemente sopra queste aree mar-

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio della R. Stazione di Patologia vegetale di Roma.

[2] I caratteri presentati dalle culture pure del fungo coincidono perfettamente con quelli descritti da De Bary (Bot. Zeitung 1886) per la *Sclerotinia Libertiana*. Gli sclerozi raccolti e tenuti in cultura apposita non hanno per ora dato origine alla forma ascofora.

[3] I casi descritti più recentemente da varî micologi si riferiscono tutti alla forma comune della malattia anche su piante diverse dai fagiuoli. Cfr. a questo proposito: Humphrey (Rept. Mass. State Exp. Sta., IX, 1892); Marchal (Brüssel Weifsenbruch, 1902); Bos Ritzema (Phytopath. laborat. Willie Comm. Scholten. 1901); Reh (Jahrb. der Hamburgischen Wiss. Anstalten Bd. 19, 1902); Garman (Versuchsstation für Kentucky, 1901). Il lavoro di De Bary che è quello più completo sull'argomento, riferisce casi molto vicini a quello in esame ma non pertanto diversi da questo essenzialmente per il modo di origine dell'infezione.

cescenti e ben presto invade l'intera superficie del legume ricuoprendolo di uno strato bianco simile a ovatta. L'esame microscopico dei tessuti nei quali principia a rendersi manifesta la disorganizzazione riesce un po' malagevole perchè questi ultimi restano sempre di consistenza molle anche coi mezzi di indurimento più energici, e si spappolano al contatto del rasoio, nondimeno dove l'enzima elaborato dal fungo ha appena incominciato la sua azione, ivi è possibile ottenere delle sezioni le quali mostrano un notevole rigonfiamento degli strati cuticolarizzati dell'epidermide, rigonfiamento che è reso anche più notevole per i solchi e i conseguenti rilievi dovuti alla striatura della cuticola. Questi rilievi raggiungono l'altezza di 6-10 μ e nelle sezioni normali al percorso delle striature essi appariscono come lunghi processi sporgenti papilliformi della membrana cellulare; queste modificazioni dovute alla secrezione di un fermento idrolitico da parte del fungo sono certo meritevoli di un più diligente studio. La formazione degli sclerozi nelle parti attaccate avviene molto presto e di preferenza lungo le suture delle due valve del legume. Questo fatto è certamente da riferirsi alla maggiore umidità che si raccoglie nella doccia formata dalle suture stesse, condizione che favorisce indubbiamente lo sviluppo del micelio; e che non debba attribuirsi ad altra ragione lo prova il fatto da me sperimentato che ponendo dei legumi infetti in camera umida, dove appunto il grado di umidità è eguale su tutta la superficie del frutto, il micelio si estende omogeneamente sulle due valve con conseguente formazione di sclerozi su qualsiasi punto della superficie di sviluppo.

I legumi attaccati, completamente ricoperti dal bianco micelio della *Sclerotinia*, presentano, in uno stadio avanzato della malattia, un aspetto caratteristico, essi hanno completamente perduto la forma normale, variamente e bizzarramente contorti mostrano una superficie raggrinzita e ricoperta in gran parte da grossi sclerozi neri sferoidali o allungati questi ultimi misuranti anche più di un centimetro di lunghezza. Essi hanno tutti i caratteri già descritti da De Bary per gli sclerozi ottenuti in colture del fungo su carote. Nella cavità del frutto il micelio si sviluppa poco o punto e i semi sono attaccati molto tardi.

Dai legumi l'infezione si propaga ai peduncoli e da questi agli steli i quali presentano sclerozi interni ed esterni. Questa infezione del caule di origine affatto secondaria si verifica più di rado.

La malattia comunemente indicata col nome di *cancro* o *malattia degli sclerozi* nella sua forma tipica si presenta con caratteri assai diversi da quelli ora descritti; infatti nei casi generalmente osservati, gli steli assumono parziamente o totalmente una colorazione pallida, giallastra, le foglie in corrispondenza dei punti attaccati muoiono ben presto e mentre i tessuti del caule vengono disorganizzati, si formano nella cavità midollare degli sclerozi allungati. L'infezione si propaga dagli steli ai frutti i quali pure possono presentare sclerozi interni. De Bary ha distinto però due gradi diversi

della malattia in relazione alla minore o maggiore umidità atmosferica. Nel caso in cui l'umidità non superi il limite normale, il micelio si sviluppa internamente agli organi attaccati, corrispondentemente invece a un grado di umidità molto elevato il micelio si sviluppa anche sulla superficie esterna degli organi stessi.

Si tratta però in questi casi semplicemente di una differenza di grado nello sviluppo e quello esterno è sempre preceduto da quello interno.

Come è noto, l'inizio dell'infezione avviene generalmente dal suolo propagandosi poi gradatamente sulle parti più elevate della pianta, e questo particolar modo di comportarsi del micelio è in relazione non solo con la presenza degli sclerozi nel terreno, ma anche con la natura saprofitica del fungo.

De Bary ha infatti largamente dimostrato che il tubo germinativo delle ascospore della *Sclerotinia Libertiana* non è capace di attaccare direttamente le parti sane di una pianta vivente; la necessità di dover vivere per qualche tempo sopra sostanze vegetali in decomposizione perchè il micelio diventi capace di secernere l'enzima disgregatore dei tessuti della pianta viva attaccata, fa sì che sulla superficie del suolo il fungo trovi realizzate le condizioni favorevoli alla germinazione delle spore e al primo sviluppo del micelio.

Nel caso in esame il principio dell'infezione manifestantesi costantemente sui frutti ed esclusivamente sulla superficie esterna di questi a tutta prima resta inesplicabile, essendo i legumi affatto isolati e non a contatto di sostanze vegetali in decomposizione, le quali possono fornire il substrato favorevole al primo sviluppo del micelio. Un attento esame dei frutti attaccati e specialmente di quelli che sieno sul principio della malattia, dimostra quasi sempre nel punto da cui l'infezione sembra essersi irradiata, un frammento, talvolta assai piccolo, di tessuti vegetali estranei in decomposizione avanzata. Questi tessuti si sono sempre rivelati al microscopio quali resti di petali dei fiori della pianta stessa. Evidentemente sono le corolle dei fiori portati dai rami superiori che cadendo vanno a posarsi casualmente sopra i legumi sottostanti già in via di maturazione. Questo fatto pertanto realizza le condizioni favorevoli alla germinazione delle spore e il successivo sviluppo del loro tubo germinativo. Infatti le corolle anche prima di cadere mostrano segni evidenti di decomposizione e dopo la loro caduta, se l'aria è umida, marciscono con la massima facilità.

L'osservazione che la malattia manifestavasi soltanto in quei punti dove i petali si andavano a posare era già stata fatta dall'orticoltore che coltivava le piante di fagiuolo sopramenzionate, e questo dato del tutto empirico è stato perfettamente confermato dalle ricerche di laboratorio.

È certamente degno di interesse il fatto che un simile stato di cose favorevole all'effettuarsi dell'infezione descritta possa verificarsi solo in quelle specie e varietà culturali di *Phaseolus* che presentano un lungo periodo di

fioritura e conseguentemente una maturazione successiva dei frutti. Questa condizione è da ritenersi senza dubbio come necessaria; quale fattore principalissimo resta sempre però il grado elevato di umidità del luogo di cultura.

Parassitologia. — *Sopra la particolare localizzazione di una colonia batterica nel tubo digerente della larva della mosca olearia.* Nota di L. Petri, presentata dal Corrispondente G. Cuboni.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente Blaserna dà il doloroso annuncio della perdita fatta dall'Accademia, durante le ferie, nella persona del Socio nazionale Emilio Villari, morto il 19 agosto 1904 e che apparteneva all'Accademia sino dal 15 giugno 1880. Lo stesso Presidente annuncia anche la morte del Socio straniero A. F. Le Jolis, avvenuta il 20 agosto 1904; faceva parte il defunto Socio dell'Accademia, sino dal 4 marzo 1866.

Il Presidente Blaserna dà poscia comunicazione delle lettere di ringraziamento, per la loro recente nomina, inviate dai Soci nazionali: Bertini e Menozzi; dai Corrispondenti: Arzelà, Cantone, Di Stefano, Leonardi-Cattolica, Rajna e Saccardo; dei Soci stranieri: Appell, Gilbert, Gordan, Hittorf, Loewy e von Zachariae.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario Cerruti presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle dei Soci Berthelot, Haeckel, Poincaré; alcune Memorie relative alla scienza delle costruzioni del prof. C. Guidi, e l'opuscolo del prof. A. Favaro: *Amici e corrispondenti di Galileo Galilei — XII: Vincenzo Renieri.* Richiama inoltre l'attenzione della Classe sul vol. XIV della edizione nazionale delle *Opere di Galileo Galilei*; sul vol. III delle *Opere matematiche di Francesco Brioschi*; sul fasc. XXVI dei *Risultati scientifici delle campagne del Principe di Monaco*; su di una pubblicazione commemorativa fatta, in ricordo del padre, dalla figlia del defunto Socio straniero F. Neumann; e finalmente su di una numerosa raccolta di Atti di varî Istituti scientifici, di cui segue l'elenco, che acconsentirono con grande cortesia e liberalità a colmare diverse lacune della Biblioteca accade-

mica. — Société zoologique de France, Paris; R. Irish Academy, Dublin; K. K. Militar-geograph. Instit., Wien; Oesterr. Ingenieur-und Archit. Verein, Wien; R. Society of Victoria, Melbourne; R. Dublin Society; Société de Physique et d'Histoire naturelle, Genève; Verein für vaterländ. Naturkunde in Würtenberg, Stuttgart.

Il Presidente Blaserna offre alcune copie delle *Misure di sicurezza* studiate da una Commissione da lui presieduta, da osservarsi nell'impianto e nella esecuzione dell'illuminazione e del riscaldamento dei monumenti nazionali, musei, ecc. Presenta inoltre, a nome del Socio Cannizzaro, due volumi del *Traité de Chimie minérale* (*Métaux*; *Métalloïdes*) del prof. H. Moissan.

Il Socio Capellini fa omaggio di una sua Memoria a stampa sulle *Balene fossili toscane — Balaena Montalionis*, e ne discorre.

Il Corrispondente Millosevich offre il vol. 4°, serie III, delle *Memorie del R. Osservatorio al Collegio Romano*, e dà notizia dei lavori che vi sono contenuti.

Il Segretario Cerruti, prendendo occasione dalla presentazione fatta dal Socio Villari, di alcuni volumi degli *Atti* del Congresso storico internazionale, si occupa in particolar modo del volume relativo alla *Storia delle scienze* e delle varie comunicazioni che esso contiene, soffermandosi sul progetto di una edizione delle Opere di Alessandro Volta, edizione che sarà curata dall'Accademia dei Lincei e dall'Istituto Lombardo, e su quello di pubblicazione delle Opere di Evangelista Torricelli, di cui dall'Accademia saranno affidati gli studi preparatorî al prof. Vailati.

CORRISPONDENZA

Il Presidente rammenta che durante le ferie accademiche avvenne la nascita tanto desiderata del Principe Ereditario. Quantunque egli si trovasse all'estero, si affrettò ad indirizzare a Casa Reale il seguente telegramma:

A S. E. il Generale Brusati, primo Ajutante Generale di S. M. il Re

Racconigi.

A nome Reale Accademia Lincei porgo agli Augusti Sovrani le più profonde sentite felicitazioni. Colla nascita di un Principe furono esauditi i più caldi e fervidi voti della Nazione. Voglia il Cielo, assieme alla graziosa puerpera, preservarlo alla gioia della gloriosa Casa di Savoja e alla felicità della nostra Italia, le cui sorti sono indissolubilmente legate a quelle dell'antica e sempre giovane Dinastia.

Presidente Blaserna.

A questo telegramma S. M. faceva inviare la seguente risposta:

Al Senatore BLASERNA — Homburg.

S. M. ringrazia cordialmente nobili graditissime felicitazioni di cui rendevasi interprete per Accademia dei Lincei.

Il Ministro PONZIO VAGLIA.

Il giorno 11 novembre, ricorrendo il genetliaco di S. M. il Re, il Presidente si affrettò a inviare le felicitazioni e gli auguri dell'Accademia, ed ebbe la seguente risposta:

Gli auguri che Ella ha rassegnati sono riusciti particolarmente accetti a S. M. il Re. Per incarico esprimo a Lei ed illustri Colleghi i cordiali ringraziamenti Sovrani.

Il Ministro PONZIO VAGLIA.

Ed oggi stesso, per il genetliaco di S. M. la Regina Madre, ebbe la risposta seguente agli auguri che si era fatto un dovere d'inviare:

Alla S. V. Onma e alla insigne Accademia cui Ella presiede, S. M. la Regina Madre invia grazie riconoscenti pei gentili, graditissimi auguri.

La Dama d'Onore Msa DI VILLAMARINA

Il PRESIDENTE comunica inoltre i ringraziamenti inviati dalla Reggenza di San Marino e dal Comitato per le onoranze e il monumento a B. Borghesi, per la parte presa dall'Accademia dei Lincei alle onoranze stesse, alle quali fu rappresentata dal Socio GATTI.

Il PRESIDENTE presenta un piego sugellato, spedito dal prof. G. PLANCHER e dal dott. O. CARRASCO, perchè sia conservato negli Archivi accademici.

Il Segretario CERRUTI dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti.

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

La Società italiana delle scienze, detta dei XL, di Roma; la R. Accademia delle scienze di Torino; le Accademie delle scienze di Berlino, di Madrid, di Upsala e di Lisbona; la R. Accademia di scienze e lettere di Copenhague; la Società Reale di Londra; la Società di scienze naturali di Braunschweig; le Società geologiche di Ottawa, di Sydney e di Washington;

l'Istituto canadese di Toronto; i Musei di storia naturale di Amburgo e di New-York; l'Istituto Idrografico di Genova; gli Osservatorî astronomici di Praga, del Capo, di S. Fernando, di Cambridge Mass. e di Tacubaga; le Università di Cambridge, di Lipsia, di Glasgow, di Tokyo e di California; la Scuola politecnica di Zurigo; le Biblioteche di Berlino, di Pietroburgo, di Vienna, di Oxford e di München.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA
presentate nella seduta del 20 novembre 1904.

Abderhalden E. — Neuere Versuche über künstliche Parthenogenesis u. Bastardirung. (Sonderabd. (nicht im Handel) aus dem Archiv für Rassen- - und Gesellsch. Biologie). Berlin, 1904. 8°.

Abderhalden E. und *Barker L. F.* — Der Nachweis von Aminosäuren im Harne (Hoppe-Seyler's Zeitsch. für Physiol. Chemie. Separat-Abd. aus Bd. XLII, Heft 5 und 6). Strassburg, 1904. 8°.

Abderhalden E. und *Diels O.* — Zur Kenntnis des Cholesterins. (Sonderabd. Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch. Jahrg. XXXVII, Heft. 13). Berlin, 1904. 8°.

Abderhalden E. und *Fischer E.* — Notizen über Hydrolyse von Proteinstoffen. (Hoppe-Seyler's Zeitschr. für Phisiol. Chemie. Separat-Abd. aus Bd. XLII, Heft 5 und 6). Strassburg, 1904. 8°.

Id. — Synthese von Polypeptiden. V. Derivate des Prolins. (α-Pyrrolidincarbonsäure). (Sonderabd. Berichte der Deut. Chem. Gesellsch. Jahrg. XXXVII, Heft. 13). Berlin, 1904. 8°.

Abderhalden E. und *Oppenheimer C.* — Ueber das Vorkommen von Albumosen im Blute. (Hoppe-Seyler's Zeitscrift für Physiologische Chemie. Separat — Abd. aus B. XLII, Heft. 1 und 2). Strassburg, 1904. 8°.

Abderhalden E. und *Rona P.* — Fütterungsversuche mit durch Pankreatin, durch Pepsinsalzsäure plus Prankreatin und durch Säure hydrolysiertem Casein. (Hoppe-Seyler's Zeitschrift für Physiol. Chemie. (Separat. Abd. Bd. XLII, Heft. 5 und 6). Strassburg, 1904. 8°.

Adhémar (*R. d'*). — Thèses présentées à la Faculté des Sciences de Paris. I. Sur une Classe d'Equations aux dérivées partielles du second ordre, du type hyperbolique, à 3 ou 4 variables indépendantes — II. Propositions données par la Faculté. Paris, 1904. 8°.

Annuario dell'Associazione artistica fra i cultori di Architettura. Roma, 1903-1904. Roma, 1904. 8°.

Berlese A. — Acari nuovi. Manipulus III. (Estr. del « Redia » Vol. II, fasc. 1, 1904). Firenze, 1904. 8°.

Berlese A. — Attività delle soluzioni alcooliche di sublimato corrosivo a titolo elevato in alcune manifestazioni morbose. Firenze, 1904. 8°.

Id. — Illustrazione iconografica degli Acari Mirmemocofili. (Dal « Redia » vol. I, fasc. 2). Firenze, 1904. 8°.

Bertini E. — Life and Works of L. Cremona (transl. by C. Leusdedorf from the Proceeding of the London Mathem. Society, S. 2, vol. I, part. 7). London, s. a. 8°.

Berthelot M. et *Iungfleisch F.* — Traité élémentaire de Chimie organique. Quatrième édition, tome second. Paris, 1904. 8°.

Biltz W. et *Gatin-Gruzewska Z.* — Observations ultramicroscopiques sur des solutions de glycogène. (Compt. rendus des séances de l'Acad. des sciences). Paris, 1904. 8°.

Biroga C. — La Partenogenesi nei copeognati. (Dal « Redia », vol. II, fasc. 1). Firenze, 1904. 8°.

Blaserna P. ed altri. — Misure di sicurezza da osservarsi nell'impianto e nell'esercizio dell'illuminazione e del riscaldamento dei monumenti nazionali, musei, gallerie, biblioteche, archivi e locali di collezioni di proprietà od alle dipendenze dello Stato, proposte dalla Commissione, ecc. (Dal Bollettino uff. del Min. della P. I.). Roma, 1904. 4°.

Bollettino dell'Associazione fra gli ex-allievi del Politecnico milanese, fondata nel 1902. — I, 1865-1903. Milano, 1904. 8°.

Borredon G. — La grande scoperta del secolo XX. o la soluzione dell'immenso problema dell'Ignoto, ovvero la falsità del sistema di Newton e la scoperta del vero sistema del mondo. Napoli, 1904. 8°.

Brioscki F. — Opere matematiche. Tomo terzo. Milano, 1904. 4°.

Capellini G. — Balene fossili toscane. — II. Balaena Montalionis. Bologna, 1904, 8°.

Catalogo della Mostra fatta dal Corpo R. delle Miniere alla Esposizione universale di Saint Louis nel 1904, con speciale riguardo alla produzione italiana dei Solfi e dei Marmi. Notizie generali sui servizi minerario e geologico. (Minist. di Agricol. Ind. e Comm. — Dir. Gen. dell'Agr.). Roma, 1904. 8°.

Cleve P. T. — A Treatise on the Phytoplankton of the Atlantic and its Tributaries and on the periodical changes of the Plankton of Skagerak. Upsala, 1897. 8°.

Colomba L. — Osservazioni petrografiche e mineralogiche sulla Rocca di Cavour. (Accad. R. delle scienze di Torino, 1903-1904). Torino, 1904. 8°.

Cozzolino V. — Dell'infezione settica d'origine otitica nei lattanti. A proposito del lavoro del dott. Barbillon. (Dalla Rivista di Clinica Pediatrica. Anno II, n. 6). Firenze, 1904. 8°.

Flores E. — Mammiferi fossili delle Stazioni preistoriche di Molfetta (Provincia di Bari). Trani, 1904. 8°.

Fornari C. — Sopra l'esperienza del Neugschwender. (Dal *Nuovo Cimento*, Serie V, vol. VII, fasc. di marzo 1904). Pisa, 1904. 8°.

Fraja-Frangipane A. (*De*) — Ocia Puteolana. Carminum libellus. Neapoli, 1888. 8°.

Gallardo A. — Maíz clorántico (Anales del Museo Nacion. de Buenos Aires, serie III, t. IV, pagg. 315-327). Buenos Aires 1904. 8°.

Gesellschaft (Die Schlesische) fur vaterländische Cultur. I. Die Hundertjahrfeier. — II. Geschichte der Gesellschaft. Breslau, 1904. 8°.

Grittner A. — Szénelemzések különös tekintettel a Magyarországi szenekre Budapest, 1900. 8°.

Guidi C. — Giacinto Berruti — Commemorazione, 22 magggio 1904. (Accad. R. delle Scienze di Torino, anno 1903-4). Torino, 1904. 8°.

Id. — L'ellisse di elettricità nella scienza delle costruzioni, — Appendice al corso di scienza delle costruzioni, anno 1903-904. Torino, 1904. 8°,

Id. — Prove di resistenza su voltine di mattoni forati. (Dal periodico « L'Ingegneria civile e le Arti industriali », vol. XXX). Torino, 1904. 8°.

Id. — Lezioni sulla scienza delle costruzioni. — Parte prima. Nozioni di statica grafica. — Parte terza. Elementi delle costruzioni civili. — Parte quinta. Spinta delle terre. Muri di sostegno delle terre e delle acque. Torino, 1904. 8.°

Guhl G. — Lücken - Quadrate. Rechen-Aufgaben zur Uebung des Scharfsinns, berechnet auf Basis der magischen Zahlen - Quadrate. Zürich. S. a. 8°.

Haeckel E. — Die Lebenswunder. Gemeinverständliche studien über biologische Philosophie. Ergänzungsband zu dem Buche über die Welträthsel. Stuttgart, 1904. 8°.

Helmert F. R. — Zur Ableitung der Formel von C. F. Gauss fur den mittleren Beobachtungsfehler und ihrer Genauigkeit. (Sitzungsb. der K. Pr. Akad. der Wissentsch. Sitz. der physik.-math. Classe vom 9 Juni, 1904, XXX). Berlin, 1904, 8°.

Hepites S. C. — Climatologia Bucuresciana. Anul 1900-1901. St. n. N. 6, 7. (Extras din Anuarul Statist. al Capitalei pe anul 1900-1901). Bucuresci, 1904. 8°.

Id. — Cutremurele de Pamînt din România în anul 1903 st. n. si lucrările primelor două conferințe sismologice internationale (Nota a noua) (Anal. Acad. Rom. Seria II, T. XXVI. Memoriale sect. sciint.). Bucuresci, 1904. 4°.

Id. — Esquisse historique des travaux astronomiques exécutés en Roumanie (Extrait de la Revue « Ciel et Terre ». 24^e année, n.^{os} 10 et 11). Bruxelles, 1903. 8°.

Id. si *Elefteriu G. D.* — Starea udometrică și agricolă a Romåneieî la finele fie-căreĭ lumĭ st. n. N. 1-7 (Minist. Agr. Ind. Comm. e Instit. meteor.). Bucuresci, 1904. 4°.

Jensen A. S. — The North-european and Greenland *Lycodinae* (The danish Ingolf-expedition. Vol. II. 4). Copenhagen, 1904. 4°.

Jordá Bitcheto L. — El reformador de la contabilidad. Barcelona, 1904. 8°.

Id. — El Talisman del Escritorio. Barcelona, 1901. 4°.

Jungersen H. F. E. — Pennatulida (The danish Ingolf-expedition. Vol. V, 1). Copenhagen, 1904. 4°.

Klein C. — Mittheilungen über Meteoriten (Sitz. der K. Preuss. Akad. der Wissensch. Sitz. der phys.-math. Classe vom 23 Juni, XXXII, 1904). Berlin, 1904. 8°.

Id. — Ueber einen Zusammenhang zwischen optischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung beim Vesuvian (Sitz. der K. Preuss. Akad. der Wissensch. Sitz. der phys.-math. Classe, vom 14 April, XX, 1904). Berlin. 1904. 8°.

Largaiolli V. — Le Diatomee del Trentino (Dall'Annuario XXIII della Soc. Alpina Tridentina). Trento, 1904. 8°.

Lebon E. — Travaux des Sections de philosophie ed d'histoire de sciences au II[me] Congrès internat. de Philosophie. (L'Enseignement mathématique, IV année, n. 6). Paris, 1904. 8°.

Id. — Notice sur les Travaux mathématiques de E. L. Paris, s. a. 8°.

Id. — Sur le nombre des nombres premiers de I à N. Sur la somme des nombres premiers de I à N (Estr. dai Rend. del Circolo mat. di Palermo, 1904, tomo XVIII). Palermo, 1904. 8°.

Lesage P. — Contribution à l'étude des Mycoses dans les voies respiratoires. Rôle du régime hygrométrique dans la genèse de ces mycoses (Archives de Parasitologie publiées par R. Blanchard). Paris, 1904. 8°.

Lockyer N. — On the Relation between the Spectra of Sunspots and Stars (from the Proc. of the R. Society, vol. 74). S. l., 1904. 8°.

Id. and *Lockyer W. J. S.* — A probable cause of the yearly Variation of magnetic Storms and Aurorae (from the « Proceed. of the R. Soc. », vol. 74). S. l., 1904. 8°.

Id. — The Behaviour of the Short-Period Atmospheric Pressure Variation over the Earth's surface (from the Proced. of the R. Soc., vol. 73). S. l. a. 8°.

Loria G. — Luigi Cremona et son œuvre mathématique (Zeitschr. für Geschichte der math. Wissensch. Dritte Folge: V. B.; 2. H.). Leipzig, l. a. 8°.

Lussana S. — Influenza della pressione sulla resistenza elettrica dei metalli (Dal *Nuovo Cimento*, s. V., vol. V, fasc. maggio 1903). Pisa, 1903. 8°.

Id. — L'orologio portatile inciso da Lorenzo Mascheroni nel 1776 (Dall'*Ateneo di Bergamo*, vol. II).

Id. — Proprietà termiche dei solidi e dei liquidi (Dal *Nuovo Cimento*, s. V, vol. VII, fasc. maggio, 1904). Pisa, 1904, 8°.

Manasse E. — Rocce della Colonia Eritrea, raccolte a sud di Arafali. Pisa. 1904. 8°.

Id. — Zolfo del marmo di Carrara. Pisa, 1904. 8°.

Marian S. F. — Studiŭ Folkloristic. Insectele în Limba, credintele si obiceiurile Românilor (Edit. Academiei Rom.). Bucuresci, 1903. 8°.

Mattirolo O. et *Chiapusso-Voli I.* — Les Bochiardo botanistes piémontais d'après leurs manuscrits inédits. (Ext. da *Bulletin de l'Herbier Boissier* 2me Série, Tome IV, n. 6). Genève, 1904. 8°.

Mattirolo O. — A proposito di un caso di avvelenamento per Tartufi. *Osservazioni* (Dal vol. *Scritti medici* pubbl. in onore di C. Bozzolo. Orto Botan. della R. Università di Torino). Torino, 1904. 8°.

Id. — Le lettere di Ulisse Aldrovandi a Francesco I e Ferdinando I granduchi di Toscana e a Francesco M.a II duca di Urbino, tratte dall'Arch. di Stato di Firenze (Accad. R. delle Scienze di Torino 1903-1904). Torino, 1904. 4°.

Id. — Le raccolte botaniche della *Stella Polare* (Estr. dal *Malpighia* anno XVI, vol. XVI). Genova, 1903. 8°.

Id. — Note bibliografiche Allioniane e Nomenclator Allionianus, pubblicati in occasione della ricorrenza centenaria della morte di Carlo Allioni (1804-1904). Genova, 1904. 8°.

Id. — Sulle condizioni e sugli scopi dell'Orto sperimentale della R. Accad. d'agricoltura di Torino. Programma per le future coltivazioni. Relazione. Torino, 1904. 8°.

Meli R. — Breve relazione delle escursioni geologiche eseguite con gli allievi ingegneri della R. Scuola d'applicazione di Roma, nell'anno scolastico 1903-1904. Roma, 1904. 16°.

Melville B. A. — English visible Speech and its Typography elucidated (*Volta Bureau.* Reprints of useful knowledge n. 39). Washington, 1904. 8°.

Meyer (Dr.). — Eine neue Theorie über Lungenentzündung, deren Entstehung und Behandlung. Kirchheim, s. a. 8°.

Id. — Das Wesen und die Behandlung der Gallensteinkrankheit. (Sonderabd. aus « Allgem. Med. Central-Zeitung », 1904, n. 2). Berlin, 1904. 4°.

Id. — Die Behandlung der Hydropsien nach neueren Gesichtspunkten. (Sonderabd. aus « Allg. Med. Central-Zeit. », 1903, n. 22, 23. Berlin), 1903. 8°.

Id. — Die Behandlung der Peritonitis und ähnlicher Krankheiten durch Alkohlumschläge. (Sonderabd. aus « Theraup. Monatshefte » 1901. Januar.) Berlin, 1901. 4°.

Id. — Die Gesundheitsstörungen vorn Darms aus. Ihre Verhütung und Behandlung. München, 1904. 8°.

Id. — Ueber eine bisher nicht genügend gewürdigte Ursache für das Zustan-

dekommen entzündlicher Vorgänge, insbesondere der Haut. (Separatabd. aus der « Wiener Mediz. Wochenschr. », Nr. 28, 1904). Wien, 1904. 8°.

Meyer (Dr.). — Haarschwund und Glatze. S. l. et a. 4°.

Millosevich F. — Osservazioni mineralogiche delle Rocce metamorfiche dei dintorni di Tolfa. Roma, 1904. 8°.

Mitteilungen (Astronomische) gegründet on Dr. R. Wolf, Nr. XCV, herausgeg. von A. Walfer. (Separatabd. aus der Vierteljahrsschrift der Naturf. Gesellsch. in Zürich, Jahrg. XLIX, 1904). Zürich, 1904. 8°.

Moissan H. — Traité de chimie minérale. publié sous la direction de H. M. Tome premier: Mitalloïdes. — Tome troisième: Métaux. Paris, 1904. 8°. Vol. X.

Naccari A. — Sulla dispersione della elettricità da metalli diversi. (Estr. dal « Nuovo Cimento » serie V, vol. VIII, luglio 1904). Pisa, 1904. 8°.

Nagel A. — Präcisions- Nivellirinstrument der mechaniker Heildebrand und Schramm in Freiburg i. S. (Sonderabd. aus der Zeitschrift für Instrumentenkunde). Berlin, s. a. 8°.

Nansen F. — The norvegian North Polar Expedition 1893-1896. Scientific Results. Vol. IV. London, 1904. 4°.

Neumann L. — Franz Neumann. Erinnerungsblätter. Tübingen, 1904. 8°.

Noether M. — Luigi Cremona. (Sonderabd. aus Mathem. Annalen, LIX. B., 1/2 Heft.). Leipzig, 1904. 8°.

Norman J. M. — Norges Arktiske Flora. I. Speciel Plantetopografi 2n Del. II. Oyversigtlig Fremstilling af Karplanternes udbredning, Forhold til Omgivelserne M. M. 2n Haludel. Kristiania, 1901-1902. 8°. (Vol. 2).

Olivero G. B. — Trattato di Astronomia basato sul Sistema solare, stabilito dalla curva 8 (Meridiana del tempo medio), con la dimostrazione geometrica meccanica dell'origine di detta Meridiana e di tutti i fenomeni astronomici annuali che si osservano in natura. Torino, 1902, 4°.

Omori F. — Note on the annual variation of the Height of Sea-level at Ayukawa and Misaki. (Reports of the meetings of the Tokyo Phys.-Math. Society. Vol. II, n. 13).

Pascal E. — Sul teorema di Bäcklund nel piano. (Rendiconti del Circolo Mat. di Palermo, tomo XVIII. Adunanza del 24 luglio 1904).

Passerini N. — Sopra la bronco-polmonite verminosa (volg. Marciaia) della Lepre. (Estr. dagli Atti della R. Acc. Georgofili, quinta serie, vol. I, 1904). Firenze, 1904. 8°.

Id. — Sopra la repartizione del Manganese nelle diverse parti della pianta del *Lupinus Albus L.* (Dal *Bull. della Società bot. italiana.* Ad. della Sede di Firenze, 10 ap. 1904). S. l. 1904. 8°.

Id. — Sopra la « Rogna » del *Nerium Oleander* L. (Dal Bull. della Soc. bot. ital. Ad. della Sede di Firenze, 8 mag. 1904) Firenze, 1904. 8°.

Id. — Sopra la sterilizzazione dei mosti mediante i solfiti in rapporto col-

l'uso dei fermenti selezionati. (Estr. dagli Atti della R. Accad. dei Georgofili, quinta serie, vol. I, 1904). Firenze, 1904. 8°.

Passerini N. — Sopra l'olio delle mandorle delle olive. (Estr. dagli Atti della R. Accad. dei Georgofili, quinta serie, vol. I, 1904). Firenze, 1904, 8°.

Peabody C. and *Moorehead W. K.* — The exploration of Jacobs Cavern Macdonald County Missouri. (Phillips Academy, Andover, Massachusetts — Depart. of Archaeol. Bull. I). Norwood, 1904. 8°.

Pettinelli P. — Saggio d'una teoria generale dei fenomeni naturali. Savona, 1904. 8.°

Pincherle S. — Risoluzione di una classe di equazioni funzionali. (Dal f. XVIII dei *Rendiconti del Circ. Mat. di Palermo.* Adunanza del 22 maggio 1904). S. l. ed a. 8°.

Piolti F. — Gabbro orneblendico e Saussurite di Val della Torre. (Piemonte). (Accad. R. delle Scienze di Torino, 1903-1904). Torino, 1904. 8°.

Poincaré H. — Les méthodes nouvelles de la mécanique céleste. Tome II, Tome III. Paris, 1893-1899. 8°. Vol. 2.

Rapports de la Commission nommée par M. le Préfet d'Ille-et-Vilaine à l'effet d'étudier la salubrité des Parcs ostréicoles de Cancale. Étude topographique. Étude chimique. Étude bactériologique. Rennes, 1904. 8°.

Report (Annual) of the Geoolgical Commission 1903. (Cape of Good Hope. Depart. of. Agricult.). Cape Town, 1904. 4°.

Report (Annual) of the Board of Scientific Advice for India, for the Year 1902-1903. Calcutta, 1904. 4°.

Results of the Swedish Zoological Expedition to Egypte and the White Nile 1901 under the direction of L. A. Jägerskiöld. Part I. Lundström, 1904. 8°.

Rijnberk G. A. van. — Beobachtungen über die Pigmentation der Haut bei Scillium Catulus und Canicula, und ihre Zuordnung zu der segmentalen Hautinnervation dieser Thiere. (Overdruk uit « Petrus Camper », Di. III, Afl. 1). S. l. et a. 8°.

Roccati A. — Ricerche petrografiche sulle Valli del Gesso. I. Valle delle Rovine. — II. Serra dell'Argentera. (Acc. R. delle scienze di Torino. Anno 1903-904, 17 aprile e 19 giugno). Torino, 1904. 8°.

Rodriguez C. — Corrections aux Ascensions Droites de quelques étoiles du Berliner Jahrbuch, observées à Lisbonne (Tapada). (Abd. aus den Astr. Nachr. Nr. 3813-14, Bd. 159, Sept., 1902). Kiel, 1902. 4°.

Rodriguez C., Oom F. etc. — Observations d'éclipses de Lune à l'Observatoire Royal de Lisbonne (Tapada). (Abd. aus den Astr. Nachr. Nr. 3949, Bd. 165, Mai, 1904). Kiel, 1904. 4°.

Salmojraghi F. — Monte Alpi di Latronico in Basilicata ed i suoi marmi. Torino, 1904. 8°.

Schube T. — Die Verbreitung der G anzen in Schlesien preussischen und österr. Anteils — Pteridophyta, Gymnospermae, Monocotyledones, Dicotyledones Archichlamydeae. (Festgabe der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur zur Hundertjahrfeier ihres Bestehens). Breslau, 1903. 8°.

Scritti botanici pubblicati nella ricorrenza centenaria della morte di Carlo Allioni 30 luglio 1804-30 luglio 1904. (Ist. bot. della R. Univ. di Torino). Genova, 1904. 4°.

Sharwood W. J. — A study of the double Cyanides of Zinc with Potassium and with Sodium. Easton, 1903. 8°.

Silvestri F. — Intorno ad una nuova risposta del dott. Giov. Luigi Rossi. Portici, 1904. 8°.

Tardy P. — Sulle serie aritmetiche di numeri interi. (Acc. Reale delle scienze di Torino 1903-1904). Torino, 1904. 8°.

Thornton W. — On the Mode of Teaching the Surd, of Deaf and consequently Dumb to speak. (*Volta Bureau* — Reprints of Useful Knowledge, no. 30). Philadelphia, 1904. 8°.

Vayssière A. — Mollusques Hétéropodes provenant des campagnes des yachts *Hirondelle* et *Princesse-Alice.* (Résultats des campagnes scient. accomplies par le P. Albert 1er fasc. XXVI). Monaco, 1904. f°.

Vecchi (*B. de*). — Due casi di arresto di sviluppo unilaterale del rene. (Ist. d'Anat. patolog. della R. Univ. di Bologna. Bullettino delle scienze mediche: serie VIII, vol. IV). Bologna, 1904. 8°.

Id. — L'azione di alcuni estratti organici sul processo infettivo da *bacillus icteroides.* (Ist. di anat. patol. della R. Univ. di Bologna. Estr. dall'Archivio di Farmacologia sperim. Vol. III, fasc. VIII). Siena, 1904. 8°.

Id. — Questioni antiche e moderne sui fenomeni teratologici. Dal giornale *Lucina*, n.i 5, 6, 7, 8 e 9, 1904). Varallo, 1904. 8°.

Id. — Ueber einen Fall von Hypernephrom der Leber. (Separatabd. aus Wirchows Archiv. für pathol. Anatomie. 177 Band. 1904). S. l. 8°.

Vecchi (*B. de*) e *Colombo G.* — La Simpatectomia cervicale in relazione con lo sviluppo ed il decorso della tubercolosi oculare sperimentale. (Ist. di anat. patol. della R. Univ. di Bologna). Bologna, 1904. 8°.

Id. e *Sinibaldi G.* — Sarcoma bilaterale del rene complicato a tubercolosi polmonare. (Ist. d'anat. patol. della R. Univ. di Bologna. Bullettino delle scienze mediche: serie VIII, vol. IV. Bologna), 1904. 8°.

Veronese G. — La Laguna di Venezia. Discorso letto nell'adunanza del R. Ist. veneto nella sala dei Pregadi, 29 maggio 1904. Venezia, 1904. 8°.

Weinberg B. — Betrachtungen über Fehlerverteilungen. (Abd. aus den Astr. Nachr., Nr. 3847. Bd. 161. Febr. 1903). S. l. et a. 4°.

Id. — De la non-influence du milieu sur les actions pondéromotrices entre des aimants et des courants par les aimants et sur l'induction par les aimants.

— Résumé de la communication préliminaire. Quelques méthodes de détermination du coefficient du frottement intérieur des corps solides. S. l. et a. 8°.

Weinberg B. — De l'influence du milieu sur l'induction des courants. S. l. et a. 8°.

Id. — Endgültige Ausgleichung der wahrscheinlichsten Werte der Sonnenparallaxe, der Aberrationskonstante, der Lichtgleichung und der Verbreitungsgeschwindigkeit der Störungen im Aether nach den bisherigne Messungen. (Abd. aus den Astr. Nachr. Nr. 3945. Bd. 165, Mai 1904), S. l. 1904, 4°

Id. — Ueber den wahrscheinlichsten Wert der Aberrationskonstante nach den bisherigen Messungen. (Abdr. aus den Astr. Nachr. Nr. 3881. Bd. 162. Juli) 1903. S. l. 1903, 4°.

Id. — Ueber den wahrscheinlichsten Wert der Sonnenparallaxe nach den bisherigen astronomischen Bestimmungen. (Abdruck aus den Astr. Nachr. Nr. 3866. Bd. 162. Mai 1903). S. l. et a. 4°.

White J. — Dictionary of Altitudes in the Dominion of Canada with a relief map of Canada. (Depart. of the Interior). Ottawa, 1903, 8°.

Wickersheimer E. — Étude théorique et pratique sur la vaporisation. Paris, 1904. 8°,

DISSERTAZIONI ACCADEMICHE

DELLE UNIVERSITÀ DI FREIBURG i Schw., GENÈVE, KARLSRUHE, KOENIGSBERG, UPSALA, WUERZBURG.

I. — FREIBURG i. Schw.

Denk A. F. — Ueber einige Derivate des 5- Acetamino- 1.2- Naphtochinons. Ueber eine neue Akridinsynthese. Freiburg, 1903. 8°.

Diesbach (R. de). — L'Utilisation des forces hydrauliques par l'État dans le Canton de Fribourg. Fribourg, 1904. 8°.

Herzog J. — Ueber die Systeme der Festigung und Ernährung in der Blüte. Freiburg, 1902. 8°.

Kasperowicz K. — Studien über die Festigkeit von Dielektrika. Fribourg, 1904. 8°.

Lietzau W. — Beiträge zur Kenntnis der disruptiven Entladung. Freiburg, 1903. 8°.

Pal P. — Hylemorphismus und die allgemein sicheren Ergebnisse der Naturwissenschaft. Naturphilosophische Untersuchung über das Wesen und Körper. Blasendofr, 1904. 8°.

Ursprung A. — Der Oeffnungsmechanismus der Pteridophytensporangien. Leipzig, 1903. 8°.

Scherer E. — Studien über Gefässbündeltypen und Gefässformen. Jena, 1903. 8°.

Schick A. — Ueber die Kondensation von Anysaldehyd mit einfachen und nitrierten Ketonen. Freiburg, 1904. 8°.

Stachurski R. C. — Ueber die Kondensation von Aldehyden mit Ketipinsäureestern. Freiburg, 1904. 8°.

Tarczynski S. — Die Kondensation von Benzilsäure mit zweiwertigen Phenolen und Derivaten derselben. Freiburg, 1904. 8°.

Zdanowski B. — Nouvelle méthode pour la mesure des résistances liquides. Fribourg, 1904. 8°.

Zurbriggen B. — Ueber zwei Kresyldiphenylcarbinole. Fribourg, 1903. 8°.

II. — Genève.

Andrééff P. — Les résultats du traitement des fractures ouvertes obtenus par la méthode aseptico-antiseptique à la Clinique chirurg. pendant les années 1885-1903. Genève, 1904. 8°.

Bechkoff S. A. — Étude comparative de la valeur hygiénique de quelques planchers agglomérés à base de bois. Genève, 1904. 8°.

Beknazar-Urbachian J. — Emploi des permanganates de Calcium et de Potassium comme oxydants. Genève, 1904. 8°.

Bertherat J. — Étude expérimentale de l'action cardiovasculaire des solutions hypotoniques. Genève, 1904. 8°.

Bontcheff B. — Contribution à l'étude des causes de l'ulcère rond duodénal. Genève, 1904. 8°.

Borel A. — Sur la polarisation rotatoire magnétique du Quartz. Genève, 1903. 8°.

Bryois E. — Un cas de grossesse avec persistance de l'hymen et dilatation de l'urètre, conséquence de coït uréthro-vésical. Genève, 1903. 8°.

Clerc M. — Étude monographique des fossiles du Dogger de quelques gisements classiques du Jura neuchâtelois et vaudois. Genève, 1904. 8°.

Clerc W. — Contribution à l'étude de la Faune helminthologique de l'Oural. Genève, 1903. 8°.

Coutanine M. — Étude critique de la réinfection syphilitique. Genève, 1904. 8°.

Doret F. — Recherches expérimentales sur la virulence du Xéobacille. Genève, 1904. 8°.

Engelke E. F. — Sur quelques peri-dérivés de la naphtaline. Genève, 1902. 8°.

Engi G. — Recherches sur l'acide binitro-o-chlorobenzoïque. Genève, 1904. 8°.

Fauconnet C. J. — Ueber Magen- und Darmthätigkeit bei Diabetes melitus. Strassburg, 1904. 8°.

Ferroni J. — De l'influence du pétrolage et du goudronnage des routes sur la perméabilité et sur les fonctions biologiques du sol. Genève, 1904. 8°.

Fontana E. — Étude expérimentale sur les effets généraux et cardio-vasculaires de l'Apodionine (Chlorhydrate d'apoethylmorphine). Genève, 1903. 8°.

Fornaro A. — Détermination de la variation résiduelle du II^e module d'élasticité d'un Fil d'Invar soumis à des changements de température. Genève, 1904. 8°.

Frey B. — Sur une nouvelle synthèse des P-Alcoyle-Aminobenzaldehydes. Genève, 1903. 8°.

Gélèznoff A. — L'anhydride acétoborique. Genève, 1904. 8°.

Gschwind M. — Recherches dans la série du Stilbène. Genève, 1904. 8°.

Haliff E. — La catalase dans les tissus de différentes espèces animales. Genève, 1904. 8°.

Huillier (A. L'). — Recherches anatomiques sur un sarcome primitif congénital du pancréas. Genève, 1904. 8°.

Isserson E. — Recherches anatomiques sur la Tuberculose caséeuse et miliaire des capsules surrénales. Genève, 1904. 8°.

Kaiser R. — Sur quelques dérivés de l'acide 3.5 dinitro-4-chlorobenzoïque et sur une nouvelle dinitrodiphénylamine. Genève, 1904. 8°.

Khotinsky E. — Sur la bromuration et la réduction des Pyrrols. Genève, 1904. 8°.

Klauser O. — Recherches sul quelques bases dérivant de la Papavérine. Genève, 1904. 8°.

Kouroudjieff D. G. — Contribution à l'étude de l'action physiologique et thérapeutique de la chaleur sèche en applications locales dans quelques dermatoses. Genève, 1904. 8°.

Kunzmann H. — Études sur des dérivés α-substitués de l'Antraquinone. Genève, 1904. 8°.

Lazaris H. — De l'ostéomalacie à forme nerveuse. Genève, 1904. 8°.

Lehner A. — Nouvelles synthèses de la benzophénonesulfone et de ses dérivés. Genève, 1904. 8°.

Loup L. — Sur les roches erratiques des environs de Genève. Genève, 1903. 8°.

Manea A. — Sur les acides gallotannique et digallique. Genève, 1904. 8°.

Marcelin R. H. — Histogénèse de l'épithelium intestinal chez la grenouille. (Rana esculenta). Genève, 1903. 8°.

Morel A. — De l'emploi de la sonde œsophagienne chez les aliénés. Neuchâtel, 1903. 8°.

Mühll (E. v. d.). — Bromo-Quinolines et Bromo-Carbostyriles. Genève, 1904. 8°.

Münzhuber A. — Sur une nouvelle synthèse du Tetraphénylméthane et de ses dérivés. Genève, 1904. 8°.

Nechitch A. — Sur les ferments de deux levains de l'Inde, le Mucor Praini et le Dematium Chodati. Genève, 1904. 8°.

Ouspensky A. — Influence de la Cocaïne sur la reprise des greffes thyroïdiennes. Genève, 1904. 8°.

Ouspensky C. — Rèsistance de microbes dans quelques produits alimentaires á base de sucre. Genève, 1904. 8°.

Pachantoni D. — Étude pharmacodynamique de la Subcutine. Genève, 1904, 8°.

Perlemann A. — Contribution à l'étude du Vanadium au point de vue thérapeutique et clinique. Genève, 1904. 8°.

Peyer (A. de). — Contribution à l'étude des tumeurs du sein chez l'homme. Genève, 1904. 8°.

Rilliet F. — De la mesure clinique de la pression sanguine. Genève, 1904. 8°.

Roch M. — Un cas d'Hippus respiratoire. Genève, 1903. 8°.

Samaja N. — Le siège des convulsions épileptiformes toniques et cloniques. Genève, 1903. 8°.

Steinbiss W. — Ueber einen seltenen Fall transitorischer Bewusstseinsstörung. Leipzig, 1904. 8°.

Suter F. A. — Ueber einen autochthonen Paraurethralalstein aus phosphorsaurer Ammoniakmagnesia. Leipzig, 1904. 8°.

Tardy A. — Étude rationnelle sur le fonctionnement des diaphragmes en électrolyse. Genève, 1904. 8°.

Tourtcheff E. S. — Les eaux minérales et thermales de Bulgarie. Genève, 1904. 8°.

Versin C. G. — Considérations sur les hémoptysies. Payerne, 1904. 8°.

Wassmer E. — Recherches physicochimiques sur les éthers actifs lactiques et maliques. Genève, 1903. 8°.

Yonis B. C. — Quelques cas de déviation conjuguée de la tête et des yeux de sens paradoxal. Genève, 1904. 8°.

Zlatewa T. — Contribution à l'étude d'un cas de mort subite per lésions des artères coronaires. Genève, 1904. 8°.

III. — Karlsruhe.

Auerbach M. — Die Dotterumwachsung und Embryonalanlage von Gangfisch und der Aesche im Vergleich zu denselben Vorgängen bei der Forelle. Karlsruhe, 1904. 8°.

Bloch L. — Der Einfluss der Kurvenform auf die Wirkungsweise des Synchronmotors. Stuttgart, 1903. 8°.

Czeija K. — Die esperimentelle Untersuchung der Kommutationsvorgänge in Gleichstrommaschinen. Stuttgart, 1903. 8°.

Hamel G. — Die Lagrange-Euler'schen Gleichungen der Mechanik. Leipzig, 1903. 8°.

Heymann S. — Ueber die Nitrophenylketone des m.- und p.- Xylols, des Mesitylens und Pseudocumols. Karlsruhe, 1903. 8°.

Klein L. — Die botanischen Naturdenkmäler des Grossherzogtums Baden und ihre Erhaltung. (Festrede) Karlsruhe, 1904. 8°.

Lassen la Cour J. — Leerlauf und Kurzschlussversuch in Theorie und Praxis. Braunschweig, 1904. 8°.

Ludwig W. — Projektive Untersuchungen über die Kreisverwandtschaften der Nichteuklidischen Geometrie etc. Karlsruhe, 1904. 8°.

Marguerre F. — Experimentelle Untersuchungen am Polycyklischen Stromverteilungssystem Arnold-Bragstad-la Cour. Stuttgart, 1904. 8°.

Mehlis H. — Dampfschnellbahnzug für 120 km. mittlere stündliche Geschwindigkeit (150 Km.-St. maximal). Berlin, 1903. 8°.

Oesterlin H. — Untersuchungen über des Energieverlust des Wassers in Turbinenkanälen. Berlin, 1903. 8°.

Ottenstein S. — Das Nutenfeld in Zaharmaturen und die Wirbelstromverluste in massiven Armatur-Kupferleitern. Stuttgart, 1903. 8°.

Richardt F. — Ueber Verbrennungserscheinungen bei Gasen. Leipzig, 1904. 8°.

Russ R. — Ueber Reaktions-Beschleunigungen und-Hemmungen bei elektrischen Reduktionen und Oxydationen. Leipzig, 1903. 8°.

IV. — Koenigsberg.

Bergholz R. — Chlorierung von Salicylaldehyd. Königsberg, 1904. 8°.

Bezzenberger E. — Ueber Infusorien aus asiatischen Anuren. Jena, 1904. 8°.

Dorno C. — Ueber Brommethacrylsäure und Isobrommethacrylsäure und die bei ihrer Zersetzung entstehenden Kohlenwasserstoffe $C_3 H_4$. Königsberg, 1904. 8°.

Draudt M. — Beiträge zur Extirpation des Ganglion semilunare Gasseri. Königsberg, 1904. 8°.

Ehrlich C. — Halogenoxystearinsäuren und Umsetzungprodukte derselben. Königsberg, 1904. 8°.

Elias C. — Beiträge zur Kenntnis der Diphenylenglycolsäure. Königsberg, 1904, 8°.

Fink L. — Chlorierung der Sulfanilsäure und Phenol-parasulfonsäure. Königsberg, 1904. 8°.

Genserowsky K. — Ueber die Indikationen der mechanischen Methoden bei der Behandlung der Coniunctivitis granulosa. Königsberg, 1903. 8°.

Gentzen M. — Ueber die Vorstufen des Indols bei der Eiweissfäulnis im Tierkörper. Königsberg, 1904. 8°.

Gieseler K. — Ueber Querulantenwahnsinn nach Trauma. Königsberg, 1904. 8°.

Gingelberger P. — Beiträge zur Kenntnis der Leinölsäure und einiger Derivate derselben. Königsberg, 1904. 8°.

Glücksmann A. — Ueber Chlorcitramalsäure und Hydrochloroxycitraconsäure. Königsberg, 1904. 8°.

Haese G. — Zur Kenntnis des Strychnins. S. l. h, 1904. 8°.

Harris J. — Die Zerstörung des Adrenalins im lebenden Tier. Königsberg, 1904. 8°.

Haupt W. — Studien zur Ausbildung der Methoden der Dampfdichtebestimmung und zur Feststellung ihrer praktisch erreichbaren Genauigkeitsgrenzen. Königsberg, 1904. 8°.

Hirschowitz W. — Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phenol, Anisol und Phenylacetat. Königsberg, 1903. 8°.

Hoffheinz F. — Ueber das Verhältnis von Hyperämie und Hyperhydrasis bei lokaler Applikation überhitzter, trockner Luft. Königsberg, 1903. 8°.

Holldack H. — Experimentelle Untersuchungen über die Individualität und Futterdankbarkeit der Milchkuh. Königsberg, 1904. 8°.

Holodetz L. — Beiträge zur Kenntnis der Kondensationsprodukte der Benzilsäure durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure. Königsberg, 1903. 8°.

Huebner H. — Die subkutanen Verletzungen der Leber und des Gallensystems. Königsberg, 1904. 8°.

Isaac A. — Ueber die Einwirkung von Chlorwasser und Bromwasser auf Ricinolsäure. Königsberg, 1904. 8°.

Jacobson M. — Symptomatologie der Uterusmyome. Königsberg, 1903. 8°.

Jeckstadt F. — Ueber den kulturellen Nachweis des Gonokokkus und seine diagnostische Bedeutung. Königsberg, 1904. 8°.

Junghans W. — Ueber die Genese der Lues hereditaria. Königsberg, 1904. 8°.

Kehler W. — Ueber Methoden zur Sterilisation von Erdboden und Pflanzensamen und über zwei neue thermoresistente Bakterien. Königsberg, 1904. 8°.

Kob L. — Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Benzoësäure. Königsberg, 1904. 8°.

Krankenhagen W. — Ein Beitrag zur chirurgischen Behandlung der Nierentuberkulose ohne pathologischen Harnbefund. Königsberg, 1904. 8°.

Levy A. — Ueber Formveränderungen der Nase infolge von Schleimpolypen. Königsberg, 1903. 8°.

Liebermann J. — Ueber die Einwirkung von Chlor auf para-Oxybenzoesäure. Königsberg, 1904. 8°.

Lippstadt J. — Ueber die Darstellung der Tetraphenylbernsteinsäure. Königsberg, 1904. 8°.

Müller H. — Ueber die Heilung von Wunden bei aseptischem und anti-

septischem Heilverfahren und bei primärer und sekundärer Naht. Königsberg, 1904. 8°.

Paukstat B. — Betrachtungen über die Skiascopie und ihre Anwendung im militärischen Ersatzgeschäft. Königsberg, 1904. 8°.

Peim J. — Ueber die Einwirkung von Brom auf arom. Thioharnstoffe. Königsberg, 1903. 8°.

Pfützenreuter E. — Ueber einen Fall eines rippenartigen Querfortsatzes am ersten Lendenwirbel bei Camelus bactrianus L. Königsberg, 1904. 8°.

Rimarski W. — Ueber Dichlorphtalylhydroxylamin. Königsberg, 1903. 8°.

Rothe W. — Untersuchungen über das Verhalten einiger Mikroorganismen des Bodens zu Ammoniumsulfat und Natriumnitrat. S. l, 1904. 8°.

Salecker F. — Ueber Extrauteringravidität. Königsberg, 1903. 8°.

Salkowski E. J. — Ueber die Einwirkung von Chlor auf Benzolsulfonsäure. Königsberg, 1903, 7°.

Salzer J. A. — Ueber die Einwirkung von Chlor auf Anilin und Pyridin. Königsberg, 1904. 8°.

Schnege H. — Beitrag zur Behandlung des Ulcus serpens corneae. Königsberg, 1904. 8°.

Schreiber R. — Ueber Polyarteriitis nodosa. Königsberg, 1904. 8°.

Schlacht P. — Die chirurgische Behandlung der Hämorrhoiden. Königsberg, 1904, 8°.

Seldin M. — Ueber die Wirkung der Röntgen- und Radiumstrahlen auf innere Organe und den Gesamtorganismus der Tiere. Königsberg, 1904. 8°.

Sielmann P. — Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyde. Königsberg, 1904. 8°.

Siew B. — Ueber die Einwirkung von Jodkalium und Jodnatrium auf arsenigsäure Salze. Königsberg, 1904. 8°.

Solmersitz F. — Zur pathologischen Anatomie der Huntington'schen Chorea. Königsberg, 1903. 8°.

Staffelstein H. — Ueber Succinylderivate des Hydroxylamins. S. l., 1904. 8°.

Stein L. — Ueber angeborene Anomalien in der Kreuzsteissbeingegend. Könisberg, 1903. 8°.

Sultthoff M. — Die deutsche Milchviehhaltung seit dem Jahre 1873 und ihre Erfolge unter verschiedenen wirtschaftlichen Verhältnissen Mitteldeutschlands. Königsberg, 1903. 8°.

Szielasko A. — Untersuchungen über die Gestalt und die Bildung der Vogeleier. Königsberg, 1904. 8°.

Todthenhaupt F. — Zur Kenntnis des Brucins. S. l., 1903. 8°.

Tribukait W. — Ein Fall von Uterus bicornis, Vagina duplex mit vaginaler Atresie einer Hälfte und dadurch bedingter Retention von Menstrualblut. Tilsit, 1903. 8°.

Ungern-Sternberg E. F. v. — Ueber die β- Aldehydpropionsäure aus Aconsäure. Königsberg, 1904. 8°.

Vageler P. — Ueber den Einfluss der Vegetationsperiode und der Düngung auf die chemischen Bestandteile der Kartoffelknollen. Berlin, 1904. 8°.

Wasserfall W. — Ein Beitrag zur gerichtsärztlichen Würdigung der Verschwendungssucht. Königsberg, 1904. 8°.

Weidmann R. — Beiträge zur Hämophilie. Königsberg, 1904. 8°.

Wronka E. — Beiträge zur Kenntnis einiger angeblich stereoïsomerer Verbindungen. Königsberg, 1904. 8°.

Zelasko V. — Ueber die Einwirkung von Chlor auf Anissäure. Königsberg, 1904. 8°.

V. — Upsala.

Åkerblom F. — Recherches océanographiques (Expédition de M. A. G. Nathorst en 1899). Upsala, 1904. 8°.

Benedicks C. — Rocherches physiques et physico-chimiques sur l'acier au carbone. Upsala, 1904. 8°.

Ekman S. — Die Phyllopoden, Cladoceren und freilebenden Copepoden der nord-schwedischen Hochgebirge. Naumburg, 1904. 8°.

Hesselman H. — Zur Kenntnis des Pflanzenlebens schwedischer Laubwiesen. Jena, 1904. 8°.

Hofman-Bang O. — Studien über schwedische Fluss- und Quellwässer. Upsala, 1904. 8°.

Holmberg K. — Bidrag till Kännedomen om de fysikaliskt-kemiska egenskaperna hos vattenlösningar af Lantan- Cerium- och Thorium- salter. Upsala, 1903. 8°.

Koch J. — Den elektriska gnistan. En undersökning af de fysikaliska villkoren för dess Slocknande. Upsala, 1904. 8°.

Lindgren B. — Sur « le cas d'exception de M. Picard » dans la théorie des fonctions entières. Upsala, 1903. 8°.

Lundberg F. — I. Approximerad framställning af Sannolikthetfunktionen. II. Aterförsäkring af kollektivrisker. Upsala, 1903. 8°.

Jansson M. — Om värmeledningsförmågan hos snö. Upsala, 1904. 8°.

Kjellmark K. — En stenåldersboplats i Järavallen vid Limhamn. Stockholm, 1903, 8°.

Kullgren C. — Om metallsalters hydrolys. Stockholm, 1904. 8°.

Nordenskjöld J. — Studier ofver molybdensemipentoxid och dess föreningar. Stockholm, 1903. 8°.

Trägårdh J. — Monographie der arktischen Acariden. Jena, 1904. 4°.

Zeipel H. v. — Recherches sur les solutions périodiques de la troisième sorte dans le problème des trois corps. Upsala, 1904. 4°.

VI (*a*). — Würzburg (1892-1904).

Abeatici M. — Zur Constitution tautometer Verbindungen mit der Gruppe Conh. Würzburg, 1901. 8°.

Ach B. — Zur Kenntnis des Xanthins und Guanins. Würzburg, 1904. 8°.

Ach F. — Die Bedeutung der Aldehyd-und Ketonsäuren für die Synthese Stickstoffhaltiger Verbindungen soll nach der bis zum Ende des Jahres 1886 erschienen Litteratur historisch und systematisch dargestellt werden. Würzburg, 1888. 8°.

Ach L. — Ueber kohlenstoffreichere Zuckerarten aus Glucose. Würzburg, 1892. 8°.

Amelung T. — Es sind zahlreiche Messungen anzustellen, welche Auskunft darüber geben, ob und inwiefern Beziehungen zwischen dem Volumen der Zellen und dem Volumen der Pflanzenorgane bestehen. (Preisfrage) München, 1893. 8°.

Ament W. — Ueber das Verhaltnis der ebenmerklichen zu den übermerklichen Unterschieden bei Licht-und Sehallintensitäten. Leipzig, 1900, 8°.

Appel O. — Ueber Phyto-und Zoomorphosen. Königsberg, 1899. 4°.

Baillie T. B. — Ueber die electrolytische Reduction von säureamidartigen Substanzen. Würzburg, 1899. 8°.

Ballowitz K. J. — Zur Kenntnis der Samenkörper der Arthropoden. Leipzig, 1894. 8°.

Bamberg P. — I. Zur Kenntnis halogenisierter und nitrierter Diazosalze. II. Zur Kenntnis des Cotarnins. Berlin, 1902. 8°.

Barth A. — I. Charakteristik von Pseudosäuren durch abnorme Beziehungen zwischen ihren Affinitätskonstanten und der Hydrolyse ihrer Salze. II. Ueber Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution von Oximidoketonen und ihren Derivaten. Würzburg, 1901. 8°.

Beavis C. — Ueber die Einwirkungsproduhte von Phosphorpentachlorid auf Succinanil und Dichlormaleïnanil. Bonn, 1892. 8°.

Beckh W. — Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Oxalessigester. Würzburg, 1896. 8°.

Beer H. — Ueber Methoden zu direkten Bestimmung der Phosphorsäure in Wien und Bier. München, 1904. 8°.

Behrens G. — Die Reifung und Befruchtung des Forelleneies. Wiesbaden, 1898. 8°.

Blagden J. W. — Ueber Diazoniumsalze und deren Verhalten gegen Cuproverbindungen. Würzburg, 1899. 8°.

Boeckler A. — Ueber den Dioxalbernsteinsäureester. Würzburg, 1895. 8°.

Bölsing F. — Ueber eine eigentümliche Bildungsweise secundärer Hydrazide. Würzburg, 1892. 8°.

Bommel A. v. — Ueber Cuticular-Bildungen bei einigen Nematoden. Wiesbaden. 1894. 8°.

Börner K. — Zur Kenntnis des isomeren Formylphenylessigester. Würzburg, 1899. 8°.

Bott F. — Ueber den Bau der Schlehkrüppel. Würzburg, 1904. 8°.

Brendler W. — Ueber die Reactionsfähigkeit organischer Ammoniumsalze. Würzburg, 1899. 8°.

Buchner M. — Ueber Stärke und Salzbildung von Nitraminen und Isonitraminen sowie von Säureamiden. Würzburg, 1899. 8°.

Caspari G. — Ueber die Konstanz der Sporenkeimung bei den Bacillen und ihre Verwendung als Merkmal zur Artunterscheidung. München, 1902. 8°.

Crossley A. W. — I. Ueber die Oxydation einiger Dicarbonsäuren der Hexose-Reihe. — II. Ueber das optische Verhalten des Dulcits und seiner Derivate. Würzburg, 1892. 8°.

Curtiss R. S. — Ueber die optisch isomeren Gulonsäuren. Wüzrburg, 1892. 8°,

Danziger K. — Ueber Diazocyanide und Diazoniumcyanid-Doppelsalze. Würz burg, 1897. 8°.

Davidson W. B. — I. Ueber Diazophenole. — II. Ueber Diazoniumhydrat und dessen Umwandlung in normale Diazotate. — III. Zur Kenntnis der Isonitrokörper. Würzburg, 1898. 8°.

Densch A. — I. Ueber den Fluorenoxalester. — II. Ueber Einwirkung von Ameisenester auf Fluoren. Königsberg, 1902. 8°.

Derenbach R. — Beiträge zur Kenntnis des Wolframs und einer Legierungen mit Eisen. Würzburg, 1892. 8°.

Desch C. H. — Ueber farbige organische Ferri-Verbindungen. Leipzig, 1902. 8°.

Dilthey A. — I. Ueber Diazobenzidinverbindungen. II. Zur Salzbildung des p-Nitrosodimethylanilins. Bonn, 1903. 8°.

Dollfus F. E. — Charakteristik von Pseudo-Säuren durch ihr Verhalten gegen Ammoniak. Würzbug, 1901. 8°.

Easterfield T. H. — Zur Kenntnis der Citrazinsäure. Würzburg, 1894. 8°.

Eger L. — Ueber deutsches Erdöl und dessen Destillate im Vergleiche mit den bekannteren Erdölsorten anderen Ursprunges. Würzburg, 1903. 8°.

Engler A. — Zur Kenntnis der isomeren Diazohydrate und Diazotate. Würzburg, 1900. 8°.

Farchy J. M. — Zur Kenntniss der isomeren Diamidobernsteinsäuren. Würzburg, 1893. 8°.

Farland F. M. Mac. — Celluläre Studien an Mollusken-Eiern. Jena, 1897. 8°.

Farmer R. C. — Ueber sogenannte Oxyazokörper sowie Chinonoxime und Ketoxime. Würzburg, 1899. 8°.

Fenner G. G. — Ueber 2-Methylpyrrolidin. Ueber abnorm Zusammengesetzte Golddoppelsalze organischer Basen. Würzburg, 1899. 8°.

Ferchland P. — Ueber die Synthese eines tetrahydrierten substituierten Miazins aus Diacetonamin. Ueber einige Derivate del Metaoxybenzylamins. Würzburg, 1895. 8°.

Fessel F. — Ueber jodometrische Säurebestimmung. Würzburg, 1898. 8°.

Fischer P. — Ueber die Verteilungs des Gerbstoffes in nichtoffizinellen Drogen. Würzburg, 1904. 8°.

Fischer W. — Untersuchungen über Glucoheptose und Glucoheptit. Würzburg, 1892. 8°.

Forst P. J. H. M. v. d. — Beiträge zur Kenntnis der Doppelcyanide des Kupfers und Quecksilbers. Würzburg, 1904. 8°.

Forster M. O. — I. Ueber das Methylketol. — II. Ueber einige Chinolinderivate. Würzburg, 1892. 8°.

Freese H. — Ueber Thiodiazoverbindungen. Würzburg, 1896. 8°.

Fürst — Ueber Centrosomen bei Ascaris megalocephala. Bonn, 1897. 8°.

Glaser L. — Mikroskophische Analyse des Blattpulver von Arzneipflanzen. Würzburg, 1901. 8°.

Glogauer R. — Beiträge zur Tautomerie der o-Phtalaldehydsäure. — Ueber Additionsprodukte von Diazo-und Azokörpern mit Benzolsulfinsäure. Würzburg, 1897. 8°.

Goldschmidt M. — I. Ueber Umlagerung von Imidoäthern beim Erhitzen. — II. Verhalten des Aethoxyfumarsäureesters beim Erhitzen. Würzburg, 1901. 8°.

Goldstein K. — I. Beiträge zur Kenntnis der Kohlenoxydspaltung. — Ueber den Oxallävulinsäureester und Synthesen mit Phenylmalonsäureester. Würzburg, 1895. 8°.

Grandenwitz F. — Ueber Para-Nitrobenzimidoaether und einige Derivate. Berlin, 1896, 8°.

Graf W. — Ueber Oxonium-und Ammoniumsalze. Würzburg, 1903. 8°.

Graul O. — Ueber isomere Salze aus Aethylnitrolsäure. Würzburg, 1903. 8°.

Grossmann A. — Ueber einige neue Oxalessigsäureester. Weissenburg, 1896. 8°.

Günter H. — Ueber die Stereoisomerie des 2, 5-Diaminohexans. — Zur Kenntniss der Diazoniumperhaloïde. Hannover, 1897. 8°.

Hanauer J. — Uber die Abhängigkeit der Capacität eines Condensators von der Frequenz der benutzten Wechselströme. Leipzig, 1997. 8°.

Harth T. — Ueber Quecksilber-Halogen-Doppelverbindungen. Würzburg, 1896. 8°.

Hartmann-Kempf R. — Ueber den Einfluss der Amplitude auf Tonhöhe und Decrement von Stimmgabeln und zungenförmigen Stahlfedern. Frankfurt, 1903. 8°.

Harms F. — Studien über die elektrischen Erscheinungen bei des Phosphoroxidation. Würzburg, 1904. 8°.

Hase R. — I. Sulfoharnstoffe des p.Tolylhydrazins. — II. Anderweitige Derivate des p.Tolylhydrazins. Wurzburg, 1892. 8°.

Heffter W. — Zur Kenntnis der β-Anthracenmonosulfosäure. Berlin, 1895. 8°.

Heuck R. — Ueber die Condensation von aromatischen Aldehyden mit Cyanacetamid, Malonamid und Malonitril. Rostock, 1896. 8°.

Hilland W. — Ueber p-Nitrobenzylnitramin und Isonitramin sowie deren Aether. — Ueber die Alkylierung des Hydroxylamins. Würzburg, 1898. 8°.

Hirsch A. — Ueber den Bewegungsmechanismus des Compositenpappus. Berlin, 1901. 8°.

Hirsch R. — Ueber die Zerlegung des Zimmtsäuredibromids in die optisch-activen Modificationen. Würzburg, 1894. 8°.

Hoenigsberger F. — Zur Kenntnis des Chrysens und seiner Oxydationsprodukte. Würzburg, 1899. 8°.

Hofmann F. — Ueber Cyanursäure und Cyamelid. Heidelberg, 1901. 8°.

Holl A. — Ueber das sogen. Sulfinid. Würzburg, 1902. 8°.

Horn A. — Zur Kenntnis der Ammoniumsalze und ihrer Umlagerungen. Würzburg, 1901. 8°.

Iacchia A. — Ueber trisubstituirte Derivate des Naphtalins. Würzburg, 1901. 2°.

Isherwood P. C. C. — Ueber die Salze Violursäuregruppe. Würzburg, 1902. 8°.

Jager M. — Ueber die Umlagerung von Bromdiazoniumchloriden in Chlordiazoniumbromide. Würzburg, 1898 . 8°.

Jensen A. — Beiträge zur Kenntnis des Oxalessigesters. Würzburg, 1892. 8°.

Jochem E. — I. Ueber die Darstellung von Chlorderivaten der Fettsäuren aus Amidosäuren. — II. Einwirkung von Methyl-und Aethylalcohol auf Diazoniumsalze. Würzburg, 1901. 8°.

Joseph F. — Beiträge zur Kenntnis benzylierter Aniline und deren Sulfosäuren. Berlin, 1895. 8°.

Junius E. — Ueber Phenylmethyldithiobiuret. Würzburg, 1895. 8°.

Kaeppel F. — Zur quantitativen Bestimmung des Mancans und Trennung des Eisens von Mangan durch Electrolyse. Würzburg, 1897. 8°.

Kalb M. — Ueber Pseudo-Ammoniumbasen. Würzburg, 1899. 8°.

Kathariner L. — Die Gattung Gyrodactylus v. Nrdm. Wiesbaden, 1894. 8°.

Kaufmann L. — Zur Kenntniss der untersalpetrigen-Säure. Amalgamirtes Aluminium und Wasser als neutrales Reduktionsmittel. Würzburg, 1896. 8°.

Kissel H. — I. Ueber Reaktionsfähigkeit und Salzbildung von Nitrokörpern. — II. Beiträge zur Chemie des Quecksilbers. Würzburg, 1899. 8°.

Klinckowström A. F. v. — Zur Anatomie der Edentaten. Jena, 1895. 8°.

Knoeh K. — Topographie des Excretions-Apparates und Nervensystems von Distomum lanceolatum. Würzburg, 1894. 8°.

Koltscharsch F. — Beiträge zur Kenntnis des Formylpheniylessigesters. Würzburg, 1901. 8°.

König J. — Condensations-Producte des Isovaleraldehyds. S. l. et a. (1884). 8°.

Körber H. — Ueber intramolekulare Wanderung von Atomgruppen. Würzburg, 1902. 8°,

Kraetzer A. — Ueber das Langenwachstum der Blumenblätter und Früchte. Würzburg, 1900. 8°.
Kraft E. — Beiträge zur Biologie des Bacterium prodigiosum und zum chemischen Verhalten seines Pigmentes. Würzburg, 1902. 8°.
Krämer L. — Ueber die Oxydation von Chinaldinsäure und Chinolin. München, 1896. 8°.
Kreichgauer A. — Zur Quantitativen Bestimmung des Bleis. Würzburg, 1904. 8°.
Kunkel A. J. — Ueber die Fortschritte der Heilmittellehre im letzten Jahrhundert. Würzburg, 1904. 8°.
Lampe W. — I. Ueber die Oxydation des Mannits und Dulcits. — II. Ueber die Verbindungen des Paratolylhydrazins mit einigen Zuckerarten und Säuren der Zuckergruppe. Würzburg, 1892. 8°.
Lang E. — Beiträge zur Anatomie der Krustenflechten. Stuttgart, 1903. 8°.
Langenwalter J. — Ueber β-Glucoheptonsäure. Würzburg, 1892. 8°.
Lautenbach R. — Ueber das Verhalten des Centrosoma bei der Befruchtung. Würzburg, 1894. 8°
Lehmann M. — I. Ueber Bisazoxyessigsäure, Bisazoxymethan und Hydraziessigsäure. — II. Ueber Derivate des Isodiazomethans. — III. Ueber Nitrosaminsaure Salze, die Zwischenprodukte zwischen Nitroso-und Diazo-Körpern. Würzburg, 1901. 8°.
Ley H. — Studien über die hydrolytische Dissociation der Salzlösungen. Leipzig, 1899. 8°.
Id. — Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit intramolekularer Reaktionen bei raumisomeren Stickstoffverbindungen. Würzburg, 1895. 8°.
Lippold E. — Anpassung der Zwergpflanzen des Würzburger Wellenkalkes nach Blattgrösse und Spaltöffnungen. Würzburg, 1904. 8°.
Lloyd J. A. — Nitraniline und Nitrosoaniline als Pseudobasen. Würzburg. 1903. 8°.
Mai L. — Ueber Imidokohlensäurederivate und die sogenannten normalen Cyansäureaether. Würzburg, 1896. 8.°
Mann K. — Ueber quantitative Bestimmung aetherischer Oele in Gewuerzen. Würzburg, 1900. 8°.
Marbe K. — Theorie des Talbot'schen Gezetzes. Leipzig, 1896. 8°.
Mebold C. — Bestimmung von Metallspuren in Nahrungs-und Genussmitteln durch Electrolyse. Würzburg, 1901, 8°.
Mehling A. — Ueber diejenigen Flächen, die äquidistante infinitesimale Biegunzen gestatten. Würzburg, 1899. 8°.
Messner J. — Ueber krystallisierte Kupferferrocyanide. Hamburg, 1895. 8°.
Meyer O. — Celluläre Untersuchungen an Nematoden-Eiern. Jena, 1895. 8°.
Meyer P. — Ueber Orthodibromphenylhydrazin. Würzburg, 1892. 8°.

Middeldorf E. — Ueber den Schwefel der Serum-Albumin-Krystalle und deren Verdauungsprodukte. Würzburg, 1898. 8°.

Möller F. — Eine zur Untersuchung der Dichte äusserst verdünnter Lösungen geeignete Form des Dilatometers. München, 1901. 8°.

Morrell R. S. — Ueber Configuration der Rhamnose und Galactose. Würzburg, 1894. 8°.

Moufang E. — Methode zur Molekulargewichts-Bestimmung in concentrirter Schwefelsäure. Würzburg, 1901. 8°.

Muto A. Chemische Untersuchung des japanischen Rüböls und des chinesischen Sojabohnenöls. Würzburg, 1904, 8°.

Nassauer M. — Beiträge zur Kenntnis des Oxalbernsteinsäureesters und des Oxalessigesters. Würzburg, 1894. 8°.

Naumann K. — I. Ueber den Einfluss des Kathodenpotentials auf die elektrolytiche Reduktion schwer reduzirbarer Substanzen. — II. Ueber die elektrolytische Reduktion des Strychnins und Brucins. Würzburg, 1904, 8°.

Naumann W, — Ueber einige Hydrazone und Hydrazide des P. Bromphenylhydrazins und über das Drehungsvermögen einiger Hydrazone. Wurzen, 1892. 8°.

Osswald G. — I. Ueber die Umwandlung von Farbbasen in Pseudoammonium-Hydrate-Cyanide und- Sulfonsäuren. — II. Ueber Cyanoform. Würzburg, 1900. 8°.

Paul J. — Zum Nachweis von Aldehyd in Alkohol. Würzburg, 1895. 8°.

Perkin F. M. — Zur Kenntnis der Diazoamidokörper und der Diazosulfonate. Würzburg, 1897. 8°.

Pfeffermann F. E. — Ueber die elektrolytische Reduction von Phenylhydrazonen und Oximen. Würzburg, 1902. 8°.

Pinoff E. J. — Diagnose von Pseudo-Säuren in festem Zustande durch die Ammoniak-Reaktion. Würzburg, 1903. 8°.

Prerauer O. — Ueber die Messung des Selbstpotentials gerader Drähte Leipzig, 1894. 8°.

Prescher J. — Borsäure in Nahrungsmitteln. Würzburg. 1900. 8°.

Reitzenstein F. — I. Zur Kenntnis des Diketohydrindens. — II. Ueber Anhydrobidiketohydrinden, ein Condensationsprodukt des Diketohydrindens. Würzburg. 1902. 8°.

Probst F. — Ueber Flächen mit isogonelen Systemen von geodätischen Kreisen. Berlin, 1893. 8°.

Revay G. — Inden und Hydrinden. — Darstellung dieser Grundkohlenwasserstoffe wie auch ihrer Abkömmlinge und historische Entwickelung der Synthesen aller Derivate. Würzburg, 1893. 8°.

Rinckenberger A. — Ueber Nitroform. Würzburg, 1900. 8°.

Rost G. — Untersuchungen über die allgemeinste lineare Substitution deren Potenzen eine endliche Gruppe bilden. Leipzig, 1892. 4°.

Sauer A. — Ueber Isonitramine und deren Spaltung in untersalpetrige Säure. Würzburg, 1897. 8°.

Scheuer A. — Ueber Uebervanadinsaure Salze. Würzburg, 1897. 8°.

Schleissing A. — Zur Kenntniss halogenreicher Diazoniumhaloide. Würzburg, 1896. 8°.

Schmidt H. — Zur Kenntnis der Larvenentwicklung von *Echinus microtuberculatus*. Würzburg, 1904. 8°.

Schmiedel M. — Ueber stereoisomere Diazosulfonate und freie Diazosulfonsäuren. Würzburg, 1896. 8°.

Schmitt F. — Systematische Darstellung der Doppelembryonen der Salmoniden. Leipzig, 1901. 8°.

Schmitz A. — Untersuchungen über Zugfestigkeit, Dehnung und elastisches Verhalten von Eisen und Stahlstäben. Berlin, 1903. 4°.

Schultze O. W. — Ueber stereoisomere Diazocyanide und über Derivate von Diazokarbonsäuren. Würzburg, 1896. 8°.

Schumann H. — Ueber die Einwirkungsprodukte von Schwefeldiosyd auf Ammoniak. Würzburg, 1899. 8°.

Schwab O. — Ueber Kondensationsprodukte aus Aldehyden und Aminen und ihre Jodalkylate. Würzburg, 1900. 8°.

Schwanhäusser A. — Synthese ringförmiger Verbindungen mit Oxalester. Nüruberg, 1896. 8°.

Sebaldt F. — Ueber den Zustand wässeriger Ammoniak-und Aminlösungen. Leipzig, 1899. 8°.

Segin A. — Ueber den Nachweis von Kokosfett in Butter. Würzburg 1904. 8°.

Seiffert O. — Beiträge zur Kenntnis der Ozokerit führenden miozänen Ablagerungen bei Boryslaw am Nordrande der Karpathen. Halle, 1902. 8°.

Semple W. — I. Zur Kenntnis der Diazonium-Salze. — II. Ueber die sogenannte Oxysulfazotinsäure oder Stickoxyddisulfonsäure. Würzburg, 1897. 8°.

Senfter L. — I. Ueber die γ-Amidovaleriansäure. — II. Ueber Phenylpropylamin und seine Ueberführung in Allylbenzol. Würzburg, 1894. 8°.

Silberrad O. J. — Ueber die Polymerisationsprodukte aus Diazoessigaether. Würzburg, 1900. 8°.

Singer M. — Ueber Diazosulfone und Ketone. Orsova, 1897. 8°.

Smythe J. S. — I. Zur Umlagerung von Bromdiazoniumchloriden in Chlordiazoniumbromide. — II. Ueber sogen. Diazoguanidin. Würzburg, 1899. 8°.

Spemann H. — Zur Entwickllung des Strongylus paradoxus. Jena, 1895. 8°.

Stern M. — Ueber elektrolytische Reduktion von Succinimiden. Würzburg, 1900. 8°.

Stern O. F. — Ueber den Einfluss des Druckes auf das elektrische Leitungsvermögen einiger Säuren und Salzlösungen. Würzburg, 1895. 8°.

Stier A. — Zur Kenntnis der Verteilung der Spaltöffnungen bei Würzburger Muschelkalkpflanzen. Würzburg, 1904. 8°.

Stoeber G. K. W. — Ueber basische Metallverbindungen der β-Ketonsäureester. Würzburg. 1900. 8°.

Straus P. — Beitrag zur Kenntnis der Kupfer- und Mangancyanide. Würzburg, 1894. 8°.

Stuer B. C. — Beiträge zur Reaktion zwischen Ammoniak und Sulfurylchlorid. Würzburg, 1904. 8°.

Süssenguth A. — Ueber die Behaarungsverhältnisse der Würzburger Muschelkalkpflanzen. Würzburg, 1904. 8°.

Sussmann O. — Zur Kenntnis einiger Blei- und Zinkervorkommen der Alpinen Trias bei Dellach im Oberdrauthal. Wien, 1902. 8°.

Teichmann E. — Ueber Furchung befruchteter Seeigeleier ohne Beteiligung des Spermakerns. Jena, 1902. 8°.

Urbahn J. — Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Dicarbonsäureester und auf Oxalessigester. Würzburg, 1895. 8°.

Vagt A. — I. Ueber das sogenannte Diazoguanidin. — II. Ueber den Zustand gelöster Stoffe auf Grund von Verteilungsversuchen. Leipzig, 1901. 8°.

Veit A. — Zur Kenntnis der Isonitrokörper. Würzburg, 1899. 8°.

Vock R. — Zur Kenntnis der Diazoverbindungen. Würzburg, 1903. 8°.

Voegelen E. — I. Zur Kenntnis der sogenannten Isoamide und der echten Säureamide. — II. Unterschiede zwizchen echten Säuren und Pseudosäuren durch Leitfähigkeit in wässrigen Alkohol. Würzburg, 1901. 8°.

Vogel I. — I. Ueber die Einwirkung von Harnstoff auf Nitrosamine. — II. Ueber die Oxydation einiger hydrirter Chinolinderivate. Würzburg, 1893. 8°.

Walck G. — Ueber das spezifische Gewicht des Zellsaftes und seine Bedeutung. Würzburg, 1900. 8°.

Weinschenk A. — Ueber die electrolytische Reduction einiger Oxypurine und Oxypyrimidine. — I. Reduction von 3-Methylxanthin und Heteroxanthin. — II. Reduction von Methyluracil und Barbitursäure. Mainz, 1901. 8°.

Wellenstein C. A. — Ueber die Veränderungen des Bienenwachses durch die chemische Bleiche. Bonn-Popp., 1901. 8°.

Wien M. — Eine neue Form der Inductionswaage. Würzburg, 1893. 8°.

Wild W. — Ueber Oxime als α-halogenisierten Aldehyden, Ketonen und Säuren, und über Oximessigsäuren. Würzburg, 1895. 8°.

Wimmenauer K. — Zur quantitativen Bestimmung des Wismuts durch Elektrolyse. Darmstadt, 1900. 8°.

Wolf M. — Beiträge zur Kenntniss der Phenyl-, α-und β-Naphtylester der Salicylsäure. Basel, 1893. 8°.

Wolffin A. — Bacteriologische und chemische Untersuchungen über Sauerteiggärung. München, 1894. 8°.

Wolvekamp M. E. — Die Constitution der sogenannten Dithiocyansäure und Persulfocyansäure. S. l., 1904. 8°.

Zwick K. G. — Ueber den Farbstoff des Orlean (nebst einem Anhang). Würzburg. 1893. 8°.

VI (*b*) — Würzburg (1902-1904).

Bauer H. — Ueber Cyanursäurederivate. Würzburg, 1902. 8°.

Bywaters H. W. — Ueber die Einwirkung von Hydrazinen auf Formylessigester. Würzburg, 1902. 8°.

Fried E. — Biologische Studien über die Eigenbewegung der Bacterien. Würzburg, 1902. 8°.

Ekstein K. — Die elektrolytische Reduktion von Kampfersäureimid und Kampfersäurealkylimid in Schwefelsaurer Lösung. Würzburg, 1903. 8°.

Ellrodt G. — Ueber die Verteilung des Gerbstoffes in offizinellen Blättern, Kräutern und Blüten. Würzburg, 1903. 8°.

Endres A. — I. Ueber Nitrierung mittelst Aethylnitrat. — II. Ueber die Kupferverbindung des Oxalessigesters. Würzburg, 1902. 8°.

Hesse P. — Ueber den Formylglutaconsäureester. Würzburg, 1902. 8°.

Holtsmark G. — Eine Methode für die Intensitätsmessung von Röntgenstrahlen nebst einer Berechnung der Wellenlänge derselben. Kristiania, 1902. 8°.

Holzweissig E. — I. Ueber Oxyamidine. — II. Ueber die Dissociation einiger Kupfersalze einbasischer, organischer Säuren. Leipzig, 1903. 8°.

Leiber A. — Ueber Bau und Entwicklung der weiblichen Geschlechtsorgane des Amphioxus lanceolatus. Jena, 1903. 8°.

Leininger F. — Bestimmung des Verhältnisses der von den Kathoden- und Kanalstrahlen transportierten Elektricitätsmengen zur erzeugenden Stromstärke. Amberg, 1902. 8°.

Lendle L. — I. Ueber Isomerieerscheinungen bei Phosphiten. — II. Ueber das Verhalten von Natriumsulfat in wässriger Lösung. Würzburg, 1902. 8°.

Ogden R. M. — Untersuchungen über den Einfluss der Geschwindigkeit des lauten Lesens auf das Erlernen und Behalten von sinnlosen und sinnvollen Stoffen. Leipzig, 1903. 8°.

Pearce H. J. — Ueber den Einfluss von Nebenreizen auf die Raumwahrnehmung. Leipzig, 1903. 8°.

Pfaff A. — Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Formaldehyds. Würzburg, 1903. 8°.

Pohl W. — Ueber Isomerie zwischen Antidiazohydraten und primären Nitrosaminen. Würzburg, 1902. 8°.

Praetorius W. — Nachweis intramolecularer Veränderungen durch Aenderung der Körperfarbe bei Nitrophenolen und Aldehydphenolen. Leipzig, 1902. 8°.

Roemwolt G. — Zur Natur der fablosen und farbigen Derivate des Soccinylobernsteinsäureäthers. Würzburg, 1902. 8°.

Schäfer K. — Untersuchungen über die Constitution von Quecksilber- und Silbersalzen mittels elektrischer Methoden. Würzburg, 1902. 8°.

Schick G. — I. Ueber Isomerieerscheinungen bei Hypophosphiten. — II. Zur Kenntniss der Phosphine. Würzburg, 1903. 8°.

Tachauer A. — Ueber diejenigen Flächen, auf denen zwei Scharen geodätischer Linien ein conjugiertes System bilden. S. l. et a. 8°.

Voigt E. — Ueber Messungen hoher Spannungen. Lüchow, 1903. 8°.

Weber H. C. P. — Ueber einige Phenanthrenderivate. Würzburg, 1903. 8°.

Wechsler E. — Ueber Beziehungen zwischen Nitroso- und Diazo- Verbindungen und über Diazoäther. Leipzig, 1902. 8°.

Witz R. — I. Ueber Anile aus Thiophenaldehyd. — II. Ueber Diazoderivate aus P-Amido-Diphenylamin. Würzburg, 1902. 8°.

Wrinch F. S. — Ueber das Verhältniss des ebenmerklichen zu den übermerklichen Unterschieden im Gebiet des Zeitsinns. Leipzig, 1903. 8°.

V. C.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 4 dicembre 1904.

P. Blaserna, Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Fondamento intrinseco della pangeometria.* Memoria del Corrispondente E. Cesàro.

Chimica. — *Ricerche sopra alcuni composti dell'azoto.* Memoria del Corrispondente A. Angeli.

I due precedenti lavori saranno pubblicati nei volumi delle Memorie.

Matematica. — *Sul sistema di certe formole di Betti estese.* Nota del Corrispondente Ernesto Pascal.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Astronomia. — *Osservazioni della cometa di Encke.* Nota del Corrispondente E. Millosevich.

Cogli elementi calcolati da Thonberg e le perturbazioni di primo ordine per l'azione di Giove fra 1901 e 1904 i signori Kaminsky e Ocoulitsch calcolarono l'effemeride della cometa per il 1904 in AN.

Con tre ore e mezza di posa col telescopio fotografico Bruce Kopft, all'Osservatorio astrofisico di Königsthul presso Heidelberg, trovò la cometa debolissima e diffusa l'11 Settembre. Indarno io tentai di vedere l'astro il 15 Settembre e il 5 Ottobre coll'equatoriale di 39 cm. usando le precauzioni che la tecnica insegna. Neppure il dott. Bianchi vi riuscì. Il 28 Ottobre, credo primo in Europa, vidi la cometa, ma la debolezza di luce era tale da non permettere una posizione se non approssimata.

1904 Ottobre 28 $6^h 30^m$ Roma C.R.
α . . . = $23^h 37^m 58.^s$
δ . . . = + $26° 1'4$.

Il 29 Ottobre ho la conferma di aver osservato veramente la cometa. Solo il 7 Novembre mi riesce di fare con grande difficoltà la posizione col micrometro filare ad amplificazione bassa. Nessuna definizione nucleare.

1904 Novembre 7 $6^h 26^m 15^s$ R.C.R.
α apparente cometa $22^h 50^m 39^s.93$ $(9^n.204)$
δ » » + $22° 19' 20''.1$ (0. 487)

Nell'intervallo di 20 di la cometa si fece lucente per l'accostarsi al sole e alla terra. Il 27 Novembre il dott. E. Bianchi la osservò come segue:

1904 Novembre 27 $7^h 42^m 46^s$ R.C.R.
α apparente cometa $21^h 27^m 10^s.55$ (9.459)
δ » » + $11° 44' 25''.4$ (0.672)

Dalle note di osservazioni del prefato astronomo copio quanto segue: cometa lucente, assai diffusa a forma di ventaglio con coda orientata quasi esattamente da est per ovest; osservazioni difficili per mancanza di nucleo apprezzabile, l'estremo est della cometa ha la maggiore lucentezza e si assume come regione nucleare.

Il 28 Novembre io osservai la cometa come segue:

1904 Novembre 28 $6^h 43^m 4^s$ R.C.R.
α apparente cometa $21^h 23^m 37^s.71$ (9.307)
δ » » + $11° 11' 48.''2$ (0.663)

Il 30 Novembre il dott. Bianchi ebbe:

1904 Novembre 30 $9^h 26^m 33^s$ R.C.R.
α apparente cometa $21^h 15^m 48^s.88$ (9.625)
δ » » + $9° 58' 38''.6$ (0.433)

L'ultima mia posizione è dell' 1 Dicembre.

1904 Dicembre 1		$6^h 14^m 37^s$ R.C.R.
α apparente cometa		$21^h 12^m 40^s.19$ (9.283)
δ » »	+	$9°28'38''.5$ (0.681)

Nessuna sicura definizione di nucleo, osservazioni quindi soggette ad errori sistematici.

Geologia. — *Su alcuni terreni eocenici della Dalmazia.* Nota del Socio Carlo De Stefani.

Patologia. — *Ricerche preliminari dirette a precisare le cause del gozzo e del cretinismo endemici.* Nota del Socio B. Grassi e del dott. Munaron.

Le due Note precedenti saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

Fisica matematica. — *Sulla deformazione d'un diedro isotropo d'ampiezza sottomultipla di π.* Nota di Luciano Orlando, presentata dal Corrispondente G. A. Maggi.

Supponiamo che lo spazio s, limitato dalle due facce σ_1 e σ_2 d'un diedro d'ampiezza $\frac{\pi}{m}$, dove m denota un numero naturale, sia occupato da una sostanza solida, omogenea, isotropa, della quale rappresentino λ e μ le costanti elastiche. Noi studieremo la deformazione di questo solido, quando siano date in ogni punto di σ_1 le componenti tangenziali di spostamento e quella normale di tensione, e, viceversa, in ogni punto di σ_2 le componenti tangenziali di tensione e quella normale di spostamento. Noi scegliamo questo caso fra i casi *misti* o *alterni* relativi a questo solido, perchè è il meno semplice: gli altri, collo stesso metodo, si trattano più facilmente.

Denoti A_0 un punto interno a s, ed r la distanza fra A_0 e un punto variabile A; poi ancora A_1 il simmetrico di A_0 rispetto al piano σ_1, A_2 quello di A_1 rispetto al piano σ_2, A_3 quello di A_2 rispetto a σ_1, etc. Io dico che continuando si ritorna in A_0; perchè i punti A_ν, se ν percorre la serie $1, 2, 3, \ldots, 2k$, risultano complanari, equidistanti dalla costola del diedro, e situati ad ampiezze angolari da σ_1 misurate rispettivamente da

$$-\alpha, \quad \alpha + 2\frac{\pi}{m}, \quad -\alpha - 2\frac{\pi}{m}, \quad \alpha + 4\frac{\pi}{m}, \ldots, \alpha + 2k\frac{\pi}{m},$$

dove α denota l'ampiezza relativa ad A_0. È chiaro che, per $k = m$, resta dimostrata la coincidenza di A_{2m} con A_0. È facile anche osservare che i punti $A_1, A_2, A_3, \ldots, A_{2m-1}$ risultano esterni a s, perchè quelli, fra i relativi angoli, che sono positivi, superano $\frac{\pi}{m}$ e sono superati da 2π, mentre che i negativi superano $-2\pi + \alpha$. Si chiami r_ν la distanza generica di A da A_ν.

Noi vogliamo assumere per asse delle z la costola del diedro, e per assi delle x e delle y due rette normali alla costola, poi diremo x_1 e y_1 due assi ottogonali in σ_1, e z_1 la relativa normale, e poi x_2, y_2, z_2 tre analoghi assi relativi a σ_2. Siano le componenti di spostamento secondo le direzioni x, y, z indicate con ξ, η, ζ, e analoga significazione abbiano $\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \xi_2, \eta_2, \zeta_2$ secondo le direzioni che compongono le due altre terne; ancora con $L_1, M_1, N_1, L_2, M_2, N_2$ si rappresentino le relative componenti di tensione superficiale. Indichi θ la dilatazione cubica, e le forze di massa siano supposte nulle.

Nei punti di σ_1 le due equazioni

$$N_1 = -\lambda\theta - 2\mu \frac{\partial \zeta_1}{\partial z_1},$$

$$\theta = \frac{\partial \xi_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \eta_1}{\partial y^1} + \frac{\partial \zeta_1}{\partial z_1},$$

se eliminiamo $\frac{\partial \zeta_1}{\partial z_1}$, ci fanno conoscere θ, perchè le rimanenti grandezze sono conosciute. Nei punti di σ_2 l'equazione

$$\frac{\partial L_2}{\partial x_2} + \frac{\partial M_2}{\partial y_2} + \frac{\partial N_2}{\partial z_2} = 0$$

ci fa conoscere $\frac{\partial N_2}{\partial z_2}$; ed, aggiungendo a sinistra e a destra nell'altra equazione

$$\frac{\partial N_2}{\partial z_2} = -\lambda \frac{\partial \theta}{\partial z_2} - 2\mu \frac{\partial^2 \zeta_2}{\partial z_2^2}$$

il termine noto

$$-2\mu \left(\frac{\partial^2 \zeta^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \zeta^2}{\partial y_2^2} \right),$$

otteniamo che la terza equazione d'equilibrio ci dà subito, linearmente $\frac{\partial \theta}{\partial z_2}$; cioè otteniamo della funzione armonica θ i valori nei punti di σ_1, e quelli della derivata sulla normale nei punti di σ_2: basta risolvere un problema

misto di Dirichlet, molto facile, per avere il valore di θ in ogni punto interno A_0. La funzione, analoga a quella di Green, utile all'uopo, è evidentemente

$$\sum_{\nu=1}^{2m-1} \frac{\tau}{r_\nu}, \tag{1}$$

dove τ denota $(-1)^{p+1}$ quando ν denota $2p-1$ o $2p$.

Determinato agevolmente il valore di θ in ogni punto interno di s, noi adoperiamo ora coordinate cilindriche, come a pag. 196 del trattato del Cesàro [1]. L'asse z sarà l'asse dei cilindri coordinati, e w, coincidente con ζ, sarà la componente assiale di spostamento, poi sarà u la componente radiale, ed Rv quella sul parallelo di raggio R.

Anzitutto la coincidenza di w con ζ concede l'immediato calcolo di w in ogni punto interno. Infatti nei punti di σ_1 è nota la componente tangenziale ζ, e nei punti di σ_2 vale l'equazione

$$L_2 = -\mu\left(\frac{\partial \zeta}{\partial z_2} + \frac{\partial \zeta_2}{\partial z}\right),$$

ottenuta facendo coincidere la direzione di x_2 con quella di z; e se ne ricava la derivata di ζ sulla normale. È poi noto $\Delta_2\zeta$ in ogni punto di s, dunque la risoluzione del medesimo problema di Dirichlet dianzi incontrato ci farà conoscere ζ o w in ogni punto interno A_0.

Valgono ora nei punti di σ_1 le due equazioni

$$\frac{\partial \theta}{\partial z} = \frac{1}{R}\frac{\partial^2 (uR)}{\partial R\, \partial z} + \frac{\partial^2 v}{\partial \psi\, \partial z} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2},$$

$$\frac{\partial T_1}{\partial \psi} = \frac{1}{R}\frac{\partial^2 w}{\partial \psi^2} - R\frac{\partial^2 v}{\partial \psi\, \partial z},$$

dove ψ denota la coordinata angolare e T_1 la componente di rotazione misurata lungo il raggio. È facile eliminare $\frac{\partial^2 v}{\partial \psi\, \partial z}$, e dedurre subito la derivata di T_1 sulla normale. Nei punti di σ_2, dove v è nota, ed è, per il precedente calcolo, nota anche w, l'equazione

$$T_1 = \frac{1}{R}\frac{\partial w}{\partial \psi} - R\frac{\partial v}{\partial z}$$

[1] *Introduzione alla teoria matematica dell'elasticità*. Torino, F.lli Bocca, 1894.

fornisce subito il valore di T_1. È inoltre valida in ogni punto interno la equazione

$$\frac{A}{R}\frac{\partial\theta}{\partial\psi}+B\left(\frac{\partial T_3}{\partial R}-\frac{\partial T_1}{\partial z}\right)=0,$$

dove **A** e **B** rappresentano due costanti e T_3 la componente di rotazione secondo la direzione fissa z. È chiaro, appunto per l'invariabilità di questa direzione, che è $\Delta_2 T_3 = 0$, dunque è subito calcolato, con una semplice integrazione rispetto a z (dove la costante è nulla perchè è nulla all'infinito) anche il $\Delta_2 T_1$. Risolvendo un problema di Dirichlet, correlativo e perfettamente analogo al precedente, servendoci della (1), dove τ abbia il valore $(-1)^p$, invece che $(-1)^{p+1}$, noi conosceremo T_1 in ogni punto interno A_0. Un'altra semplice integrazione in dz, senza costante addittiva, ci farà conoscere v in ogni punto A_0. Poi avremo anche subito u.

Noi qui non facciamo discussione circa la possibilità del problema, perciò ammettiamo senz'altro che le nostre funzioni si comportino regolarmente anche sulla costola del diedro.

È chiaro che la conoscenza di u, v, w è equivalente alla conoscenza di ξ, η, ζ, e risolve il problema della deformazione.

Questo metodo si applica facilmente alla trattazione dei medesimi problemi relativi a un cuneo isotropo, ottenuto da s con due sezioni normali. L'effettiva esecuzione dei calcoli richiede soltanto pazienza, ma non s'incontrano difficoltà teoriche: noi non consideriamo come tali le difficoltà d'integrazione nel calcolo degl'integrali definiti, le quali sono difficoltà relative ad altre teorie, non a queste.

Matematica. — *Una questione fondamentale per la teoria dei gruppi e delle funzioni automorfe.* Nota di GUIDO FUBINI, presentata dal Socio L. BIANCHI.

Matematica. — *Sulle formole che danno la deformazione di una sfera elastica isotropa.* Nota del prof. G. LAURICELLA, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Le due Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Sur la multiplication de deux séries de coefficients binomiaux.* Nota di Niels Nielsen, presentata dal Socio U. Dini.

Dans une Note (¹) que M. Dini m'a fait l'honneur de présenter à la Reale Accademia dei Lincei j'ai étudié la multiplication de deux séries de factorielles de la forme

$$\sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{s!\, b_s}{x(x+1)\dots(x+s)}, \tag{1}$$

où les coefficients b_s sont indépendants de x. Or, il est bien intéressant, ce me semble, qu'une méthode analogue est applicable pour la multiplication de deux séries assez générales de coefficients binomiaux, savoir séries de cette forme

$$\sum_{s=0}^{s=\infty} a_s \binom{x-1}{s}, \tag{2}$$

où les coefficients a_s sont indépendants de x, et où nous avons posé pour abréger

$$\binom{x-1}{0} = 1 \quad , \quad \binom{x-1}{r} = \frac{(x-1)(x-2)\dots(x-r)}{1.2.3\dots r}.$$

De plus, notre dernière méthode nous conduira à la généralisation d'une formule intéressante concernant la multiplication de deux intégrales définies, formule que j'ai trouvée comme corollaire dans ma Note susdite.

Considérons en effet ces deux intégrales définies

$$\mathfrak{W}(x) = \int_0^1 \varphi(t)\, t^{x-1}\, dt\,, \tag{3}$$

$$\mathfrak{W}_1(x) = \int_0^1 \psi(t)\, t^{x-1}\, dt\,, \tag{4}$$

où les fonctions génératrices $\varphi(t)$ et $\psi(t)$ doivent satisfaire dans toute l'intervalle d'intégration $0 \leqq t \leqq 1$ à des conditions de cette forme

$$t^{\varrho}(1-t)^{\varrho}\,|\varphi(t)| < \mathrm{K} \tag{5}$$

$$t^{\varrho_1}(1-t)^{\varrho_1}\,|\psi(t)| < \mathrm{K}, \tag{6}$$

(¹) Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, seduta del 17 gennaio 1904.

où K et K_1 désignent deux quantités positives et finies, tandis que

$$0 \leqq \varrho < 1 \quad , \quad 0 \leqq \varrho_1 < 1 .$$

Cela posé, je dis que les deux fonctions (3) et (4) sont développables dans une série de la forme (2) convergente pourvu que $\Re(x) > 0$ [1]. Écrivons en effet sous cette forme l'intégrale (1)

$$\mathfrak{W}(x) = \int_0^1 \varphi(t) [1 - (1-t)]^{x-1} dt ,$$

puis supposons $\Re(x) > 0$, la série infinie

$$\sum_{s=0}^{s=\infty} (-1)^s \binom{x-1}{s} (1-t)^s$$

est intégrable terme à terme de $t = 0$ à $t = 1$, ce qui donnera immédiatement pour $\mathfrak{W}(x)$ le développement cherché

$$\mathfrak{W}(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} a_s \binom{x-1}{s} , \tag{7}$$

où nous avons posé pour abréger

$$a_n = \Delta^n \mathfrak{W}(1) = (-1)^n \int_0^1 \varphi(t) (1-t)^n dt . \tag{7bis}$$

Quant au coefficient général a_n, l'inégalité (5) donnera sans peine la valeur majorante

$$|a_n| < \mathrm{K} \cdot \int_0^1 t^{-\varrho} (1-t)^{n-\varrho} dt = \frac{\mathrm{K}\, \Gamma(1-\varrho)\, \Gamma(n+1-\varrho)}{\Gamma(n+2-2\varrho)} ; \tag{8}$$

posons maintenant pour abréger

$$\Gamma_r(\omega) = \frac{1 , 2 , 3 \ldots (r-1) \cdot r^\omega}{\omega(\omega+1)(\omega+2)\ldots(\omega+r-1)} ,$$

où r désigne un positif entier fini, nous aurons

$$\lim_{r=\infty} \Gamma_r(\omega) = \Gamma(\omega),$$

[1] $\Re(x)$ désigne la partie réelle de x.

d'où, en vertu de (8)

(8 *bis*) $$|a_n| < \mathrm{L} \cdot n^{\varrho-1},$$

où L désigne une quantité positive qui restera finie même pour n infiniment grand.

Posons ensuite $x = x' + i x''$, où x' et x'' désignent des quantités réelles, nous aurons, en vertu de (8 *bis*), la valeur majorante nouvelle

$$\left| a_n \binom{x-1}{n} \right| < \frac{\mathrm{L}}{|\Gamma_n(1-x)|} \cdot n^{\varrho - x' - 1},$$

d'où ce théorème:

L'intégrale définie $\mathfrak{W}(x)$ est développable en série de coefficients binomiaux, série qui est certainement convergente pour les valeurs finies de x qui satisfont à l'inégalité $\Re(x) > 0$, mais absolument convergente pourvu que nous ayons de plus $\Re(x) > \varrho$.

Pour étudier maintenant le développement en série de coefficients binomiaux du produit $\mathfrak{W}(x) \cdot \mathfrak{W}_1(x)$, considérons tout d'abord le développement du produit plus particulier

$$\binom{x-1}{n} \cdot \mathfrak{W}(x).$$

Or, écrivons sous cette forme la définition intégrale (3)

$$\mathfrak{W}(x) = \int_0^1 \varphi(t)\, t^n \cdot t^{x-n-1}\, dt,$$

nous aurons le développement nouveau

(9) $$\mathfrak{W}(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \mathrm{A}_{n,s} \cdot \binom{x-n-1}{s},$$

où nous avons posé pour abréger

(10) $$\mathrm{A}_{n,s} = (-1)^s \int_0^1 \varphi(t)\, t^n (1-t)^s\, dt = \Delta^s\, \mathfrak{W}(n+1),$$

et la série figurant au second membre de (9) est certainement convergente, pourvu que $\Re(x) > n$.

Posons maintenant dans (10)

$$t^n = [1-(1-t)]^n,$$

nous avons, en vertu de (7*bis*), pour $\mathrm{A}_{n,s}$ ce développement nouveau

(10 *bis*) $$\mathrm{A}_{n,s} = \sum_{r=0}^{r=n} \binom{n}{r} a_{s+r}.$$

Appliquons ensuite l'identité élémentaire

$$\binom{x-1}{n}\binom{x-n-1}{s}=\binom{n+s}{s}\binom{x-1}{n+s},$$

nous aurons, en vertu de (9),

$$(11)\qquad \binom{x-1}{n}\cdot \mathfrak{W}(x)=\sum_{s=0}^{s=\infty} B_{n,s}\binom{x-1}{n+s},$$

où nous avons posé pour abréger

$$(11\,bis)\qquad B_{n,s}=\binom{n+s}{s}\cdot\sum_{r=0}^{r=n}\binom{n}{r}a_{r,s}.$$

Cela posé, appliquons l'inégalité (3), nous aurons, en vertu de (10), cette valeur majorante

$$|A_{n,s}|<K\cdot\frac{\Gamma(n+1-\varrho)\,\Gamma(s+1-\varrho)}{\Gamma(n+s+2-2\varrho)},$$

ou, ce qui vaut autant,

$$(12)\qquad \left|B_{n,s}\binom{x-1}{n+s}\right|<L_1\cdot n^{1-\varrho}\left(\frac{s}{n+s}\right)^{1-\varrho}\cdot\frac{1}{(n+s)^{1+x'-\varrho}},$$

où L_1 désigne une quantité positive qui restera finie même pour des valeurs extrêmement grandes de s, tandis que $x=x'+i\,x''$; c'est-à-dire que nous avons démontré cette proposition intéressante:

La série de coefficients binomiaux (11) *est absolument convergente, pourvu que* $\Re(x)>\varrho$.

Or, mettons

$$(13)\qquad \mathfrak{W}_1(x)=\sum_{s=0}^{s=\infty} b_s\binom{x-1}{s},$$

nous aurons

$$(14)\qquad b_s=(-1)^s\int_0^1\psi(t)\,(1-t)^s\,dt=\Delta^s\mathfrak{W}_1(1),$$

et, en vertu de (8 *bis*), cette valeur majorante

$$(14\,bis)\qquad |b_s|<L_2\,s^{\varrho_1-1},$$

tandis que la formule (11) donnera cette autre

$$(15)\qquad b_n\binom{x-1}{n}\mathfrak{W}(x)=\sum_{s=0}^{s=\infty} b_n\,B_{n,s}\binom{x-1}{n+s},$$

d'où, en vertu de (12) et (14*bis*)

$$(16) \qquad \left| b_n \, \mathrm{B}_{n,s} \binom{x-1}{n+s} \right| < \left(\frac{n}{n+s}\right)^{\rho_1-\rho} \left(\frac{s}{n+s}\right)^{1-\rho} \cdot \frac{\mathrm{L}_1 \, \mathrm{L}_2}{(n+s)^{1+x'-\rho}} \,.$$

Cela posé, mettons dans (15) successivement $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$, puis ajoutons toutes les équations ainsi obtenues, nous aurons une série à double entrée Δ dont les séries horizontales sont formées par les séries analogues à celle qui figure au second membre de (15), tandis que les termes contenant le même coefficient binomial forment les séries verticales de Δ. Or, il est évident que les séries verticales de Δ sont absolument convergentes pour toutes les valeurs finies de x qui satisfont aux conditions $\Re(x) > \varrho$ et $\Re(x) > \varrho_1$. Quant aux séries horizontales de Δ, elles sont absolument convergentes aussi sous les mêmes conditions, ce qui donnera immédiatement l'inégalité (16); c'est-à-dire que nous avons démontré ce théorème général:

Le produit $\mathfrak{W}(x) \cdot \mathfrak{W}_1(x)$ des deux intégrales (3) *et* (4) *est développable en série de coefficients binomiaux comme suit*:

$$(17) \qquad \mathfrak{W}(x) \cdot \mathfrak{W}_1(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \mathfrak{A}_s \binom{x-1}{s},$$

série qui est certainement absolument convergente pour toutes les valeurs finies de x qui satisfont aux conditions $\Re(x) > \varrho$ et $\Re(x) > \varrho_1$, tandis que nous avons posé pour abréger

$$(17bis) \qquad \mathfrak{A}_n = \sum_{s=0}^{s=n} \binom{n}{s} b_s \, \mathrm{A}_{s,n-s} \,,$$

où $\mathrm{A}_{p,q}$ est le coefficient défini dans (10*bis*).

Plus tard nous avons à démontrer que la série (17) est convergente pour toutes les valeurs finies de x à partie réelle positive.

L'expression (17*bis*) pour le coefficient général est assez compliquée, il est vrai; or, introduisons les expressions intégrales tirées de (10) et (14), nous aurons

$$\mathfrak{A}_n = (-1)^n \sum_{s=0}^{s=n} \binom{n}{s} \int_0^1 \varphi(t) \, t^s (1-t)^{n-s} \, dt \cdot \int_0^1 \psi(u) \, (1-u)^s \, du \,,$$

d'où immédiatement

$$\mathfrak{A}_n = (-1)^n \int_0^1 \int_0^1 \varphi(t) \, \psi(u) \, (1-tu)^n \, dt \, du \,;$$

posons ensuite $tu = z$, nous aurons sans peine

$$(18) \qquad \mathfrak{A}_n = (-1)^n \int_0^1 \int_0^t \frac{\varphi(t)}{t} \, \psi\left(\frac{z}{t}\right) (1-z)^n \, dt \, dz \,,$$

ou, ce qui revient au même [1],

$$(18\,bis)\qquad \mathfrak{A}_n = (-1)^n \int_0^1 (1-z)^n \left(\int_z^1 \frac{\varphi(t)}{t} \cdot \psi\left(\frac{z}{t}\right) dt \right) dz,$$

de sorte qu'une comparaison entre (18*bis*) et (7*bis*) donnera ce théorème général:

Le produit des deux intégrales $\mathfrak{W}(x)$ et $\mathfrak{W}_1(x)$ est toujours une intégrale du même genre, savoir

$$(19)\qquad \mathfrak{W}(x) \cdot \mathfrak{W}_1(x) = \int_0^1 \chi(t)\, t^{x-1}\, dt,$$

où nous avons posé pour abréger

$$(19\,bis)\qquad \chi(t) = \int_t^1 \frac{\varphi(z)}{z} \cdot \psi\left(\frac{t}{z}\right) dz.$$

Or, la formule intégrale (19) connue, nous pouvons suppléer comme suit le théorème concernant la convergence de la série (17):

La série de coefficients binomiaux obtenue pour le produit $\mathfrak{W}(x) \cdot \mathfrak{W}_1(x)$ est convergente pour toutes les valeurs finies de x à partie réelle positive.

On voit du reste que la formule (19) peut être obtenue en multipliant les deux intégrales (3) et (4) et en traitant le produit ainsi obtenu de la même manière que l'expression obtenue pour $\mathfrak{A}_n$, ce qui nous conduira, pour des valeurs positives de x, à (19). Remarquons ensuite que les trois fonctions $\mathfrak{W}(x)$, $\mathfrak{W}_1(x)$ et $\mathfrak{W}(x) \cdot \mathfrak{W}_1(x)$ sont des fonctions analytiques de x, pourvu que $\mathfrak{R}(x) > 0$, nous avons démontré la formule générale (19).

Cependant il faut remarquer que cette démonstration directe de (19) ne dit rien concernant les coefficients de la série de coefficient binomiaux obtenue pour $\mathfrak{W}(x) \cdot \mathfrak{W}_1(x)$, de sorte qu'il faut reproduire dans l'ordre inverse nos calculs précédents.

M. Pincherle m'a indiqué la condition *nécéssaire* et *suffisante* qui doit être remplie par une fonction développable en série de coefficients binomiaux, condition qui montre que les intégrales définies de la forme (3) ne représentent qu'un cas particulier des fonctions susdites. Pour étudier maintenant le problème général concernant la multiplication de deux séries de coefficients binomiaux revenons à la formule (9) et cherchons au second membre tous les termes contenant comme facteur le même coéfficient a_p, puis remarquons que les coefficients a_s peuvent être considérés comme indépendants entre eux, nous aurons la formule élémentaire

$$(20)\quad \binom{x-1}{n}\binom{x-1}{p} = \sum_{s=0}^{s=n} \binom{n+s}{n}\binom{x-1}{n+s} = \sum_{s=0}^{s=p} \binom{n+s}{p}\binom{x-1}{n+s}.$$

Cela posé, nous avons démontré cette proposition remarquable:

[1] Stolz, *Grundzüge der Differenzial- und Integralrechnung*, t. III, pag. 89.

Supposons développable en série de coefficients binomiaux le produit de ces deux séries du même genre

$$\sum_{s=0}^{s=\infty} a_s \binom{x-1}{s} \quad , \quad \sum_{s=0}^{s=\infty} b_s \binom{x-1}{s},$$

la formule (17*bis*) *nous détermine le coefficient général de ce développement nouveau.*

Considérons maintenant cette série de coefficients binomiaux, convergente pourvu que $\Re(x) > \lambda$ (1)

$$(21) \qquad W(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} a_s \cdot \binom{x-1}{s}$$

nous aurons immédiatement

$$(22) \qquad \binom{x-1}{n} \cdot W(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} a_s \binom{x-1}{s} \binom{x-1}{n};$$

transformons ensuite, à l'aide de (20), tous les produits de deux coefficients binomiaux qui figurent au second membre de (22), nous aurons une série particulière à double entrée Δ, dont les séries horizontales sont formées par les expressions ainsi obtenues écrites de sorte que les termes qui contiennent le même coefficient binomial par exemple $\binom{x-1}{p}$ forment les séries verticales de Δ; c'est-à-dire que toutes ces séries simples, verticales et horizontales, contiennent $n+1$ termes au plus.

Quant aux séries horizontales de Δ, elles sont certainement absolument convergentes, pourvu que $\Re(x) > \lambda + 1$ (2), tandis que les séries verticales se présentent sous cette forme

$$(23) \qquad u_p = \binom{x-1}{p} \binom{p}{n} \left[\binom{n}{0} a_p + \binom{n}{1} a_{p-1} + \cdots + \binom{n}{n} a_{p-n} \right],$$

où il faut, pour des petites valeurs des p, supprimer les termes contenant un coefficient a_r à indice négatif.

Cela posé, l'identité

$$a_r \binom{x-1}{r} = \frac{(-1)^r a_r}{\Gamma_r(1-x) r^x}$$

(1) Le champ de convergence d'une série de coefficients binomiaux est la partie finie du plan des x, située à droite d'une certaine ligne $\Re(x) = \lambda$ perpendiculaire à l'axe réelle.

(2) Le champ de convergence *absolue* de la série $W(x)$ est aussi une ligne perpendiculaire à l'axe réelle, et la largeur de la bande de convergence non absolue ne peut jamais être plus grande que l'unité.

nous donnera cette valeur majorante

$$(24) \qquad |a_r| < \mathrm{K} \cdot r^{\lambda+\varepsilon},$$

où K désigne un nombre positif qui restera fini même pour des valeurs infiniment grandes de r, tandis que ε est une quantité positive donnée auparavant et étant aussi petite qu'on le veut.

Or, l'inégalité (24) donnera immédiatement cette autre

$$(25) \qquad |u_p| < \mathrm{K}_1 \cdot p^{\lambda+n+\varepsilon-x'},$$

où K_1 est un nombre du même caractère que K, tandis que nous avons posé $x = x' + i\,x''$; c'est-à-dire que la série infinie

$$u_n + u_{n+1} + u_{n+2} + u_{n+3} + \cdots$$

est certainement absolument convergente pour les valeurs finies de x qui satisfont à l'inégalité $\Re(x) > n + \lambda + 1$, d'où cette proposition essentielle:

Supposons convergente pour $\Re(x) > \lambda$ une série $\mathrm{W}(x)$ *de coefficients binomiaux, la série du même genre obtenue pour* $\binom{x-1}{n} \cdot \mathrm{W}(x)$ *est certainement absolument convergente, pourvu que* $\Re(x) > \lambda + n + 1$.

Considérons par exemple la série binomiale ordinaire, nous aurons, pourvu que $|\alpha| < 1$,

$$(26) \qquad (1+\alpha)^{x-1} \cdot \binom{x-1}{n} = (1+\alpha)^n \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} \binom{n+s}{s} \binom{x-1}{n+s} \alpha^s,$$

formule qui n'est au fond autre chose que l'identité élémentaire

$$(1+\alpha)^{x-1} = (1+\alpha)^n (1+\alpha)^{x-n-1}.$$

On voit que (26) est pour $|\alpha| < 1$, valable pour une valeur finie quelconque de x. Dans le cas particulier $\alpha = 1$, la formule (26) n'est valable au contraire, que pourvu que $\Re(x) > n$; c'est-à-dire que la condition *suffisante* pour la convergence de la série de coefficients binomiaux que nous venons d'établir peut être *nécessaire* aussi. En vérité je ne sais, pour le moment, aucune méthode générale pour décider si le produit de deux séries de coefficients binomiaux est développable ou non dans une série du même genre.

Fisica. — *Intorno alla esatta verificazione dell'ora mediante il gnomone ed altri semplici strumenti.* Nota di G. Guglielmo, presentata dal Socio P. Blaserna.

Avendo acquistato per il Gabinetto fisico ed Osservatorio meteorico dell'Università di Cagliari, con un sussidio concesso dalla Provincia e Municipio, un orologio di precisione di Strasser e Rohde in Glashütte, con pendolo di *invar* costruito dal Riefler di Monaco, dovetti occuparmi di regolare questo orologio, metterlo all' ora esatta e verificare quest' ora a intervalli convenienti di tempo. Ciò non appariva facile perchè il Gabinetto non possiede nè teodolite, nè sestante, nè strumento di passaggi, nè verun altro strumento preciso adatto a tale scopo e gli strumenti più semplici descritti nei trattati non parevano nè sufficientemente, nè sicuramente precisi.

Fra questi strumenti il più semplice è certamente il gnomone, ed il Jordan nel suo eccellente trattato (*Handbuch der astronomischen Zeit- und Ortsbestimmungen*, 1ª edizione, pag. 141) riferisce due serie di determinazioni del mezzogiorno vero col gnomone ed una serie di determinazioni col dipleidoscopio di Dent (uno dei suddetti semplici strumenti) ed insieme le corrispondenti determinazioni esatte collo strumento dei passaggi, e dimostra che la precisione del gnomone è superiore a quella del dipleidoscopio.

Tuttavia anche gli errori nelle determinazioni col gnomone riferiti dal Jordan non sono nè piccoli, nè costanti, poichè nella 1ª serie variano da $+4$ a $+12$ secondi, essendo l'error medio $+10$ secondi, e nella 2ª serie variano da $+3$ a $+14$ secondi, essendo l'error medio $+6$ secondi, mentre col dipleidoscopio variano da -12 a $+21$ secondi.

Queste differenze, in determinazioni eseguite in condizioni identiche, dimostrano che la posizione dell'ombra dello stilo rispetto alla linea meridiana non poteva essere determinata che ben poco rigorosamente, e così pure l'error medio non piccolo dimostra che, per la stessa causa, la linea meridiana, sebbene tracciata segnando la posizione dell'ombra a mezzogiorno vero dato da un orologio preciso, pure non era esatta.

La suddetta precisione non mi parve sufficiente pel mio scopo e per la precisione presunta, e verificata in seguito, dell'orologio, ed inoltre mi pareva probabile che sia per le condizioni sfavorevoli del locale (minor altezza della finestra, imperfezioni del pavimento), sia per il genere insolito di operazioni e di disegno, il mio gnomone avrebbe potuto dare risultati più inesatti di quelli ottenuti dal Jordan, senza però che io avessi i mezzi per scorgere e correggere gli errori.

Cercai perciò di costruire uno strumento semplice e preciso le cui indicazioni fossero difficilmente influenzate dai difetti probabili di costruzione, e descriverò questo strumento in un'altra Nota, ma sia prima di costruirlo, sia mentre lo usavo per regolare e mettere all'ora esatta l'orologio suddetto, feci occasionalmente parecchie prove col gnomone cercando le condizioni più favorevoli all'esattezza, e potei così persuadermi che è non solo possibile ma anche facile di determinare il mezzogiorno vero con un errore non superiore al minuto secondo mediante un gnomone di non grandi dimensioni. Occorre però tener conto di alcune proprietà della luce, ovvie ma che sono in tutto o in parte taciute o forse trascurate dai trattati che si occcupano di questo argomento.

Relazione fra il diametro del foro e la distanza dell'immagine solare. È chiaro anzitutto che un grave ostacolo all'esatto apprezzamento della posizione dell'ombra dello stilo e del suo contatto o simmetria colla linea meridiana, si ha nell'indeterminatezza dei contorni dell'ombra, i quali si possono rendere più netti col diminuire le dimensioni dell'oggetto che li produce.

Inoltre è chiaro che la posizione su di uno schermo o sul terreno della immagine del sole prodotta da un piccol foro, p. es. circolare, in lamina opaca è più esattamente determinabile che non quella dell' ombra o immagine negativa del sole prodotta da un disco opaco di diametro uguale a quello del foro. Difatti, sebbene per ovvie ragioni geometriche e per il principio di Babinet le due immagini siano complementari e per due punti omologhi delle medesime, tanto è l'eccesso di luce rispetto al fondo oscuro nel caso della immagine positiva, altrettanto è il difetto di luce rispetto al fondo illuminato nell' immagine negativa, tuttavia in questo caso la piccola variazione per difetto non è che una piccola frazione dell'intensità totale dell'illuminazione nel punto considerato e può facilmente essere impercettibile, mentre nel caso dell' immagine positiva sul fondo che può essere assolutamente oscuro la uguale variazione per eccesso costituisce l'intera intensità d'illuminazione in quel punto e può essere facilmente percepita. Usando corpi opachi di grandi dimensioni si possono bensì rendere le ombre più intense, ma si cade nell'inconveniente già accennato della grande larghezza della penombra.

La larghezza totale della sfumatura dei contorni dell'immagine positiva del sole prodotta da un piccol foro circolare in lamina opaca può considerarsi come dovuta a due cause distinte, l'una geometrica, l'altra fisica, i cui effetti variano in senso inverso quando varia il diametro del foro o la distanza dell'immagine; così se il foro è grande, è grande la sfumatura geometrica, minima quella dovuta alla diffrazione, e viceversa se il foro è piccolo o grande la distanza. Sarà quindi utile scegliere il diametro del foro, per una data distanza, in modo che l'effetto complessivo delle suddette due cause sia minimo, ciò che un costruttore accurato potrà forse ottenere per tentativi, ma che gioverà altresì ottenere teoricamente, nel caso generale, ed astraendo

dalle altre circostanze (da considerarsi separatamente) le quali possono complicare il fenomeno.

La sfumatura geometrica è dovuta al fatto che ogni punto visibile della superficie del sole invia raggi che per effetto della propagazione rettilinea della luce producono nell'immagine un cerchietto illuminato di diametro uguale a quello del foro ed i cerchietti prodotti dai punti del contorno del sole sono parzialmente ricoperti da quelli contigui che si trovano ad una distanza fra i centri minore del loro diametro, ossia di quello del foro; ne segue che la larghezza di questa sfumatura, misurata nel senso del raggio della immagine, è uguale al diametro del foro.

D'altra parte, per effetto di diffrazione ciascuno dei suddetti cerchietti è circondato da un'aureola con massimi e minimi, d'intensità luminosa rapidamente decrescente al crescer della distanza angolare dal contorno del cerchietto, e facilmente calcolabile mediante note formule, dalle quali risulta che essa intensità è similmente distribuita qualunque sia il diametro del foro, ma le distanze angolari corrispondenti ad uguali intensità sono in ragione inversa dei diametri dei fori.

Complessivamente quindi il diametro $2r'$ del cerchietto illuminato prodotto da un punto della superficie del sole sarà uguale a $2r + \varrho D : 2r$ se $2r$ è il diametro del foro, D la distanza dell'immagine dal foro, e ϱ una lunghezza costante che varia solo al variare dell'intensità d'illuminazione che si ritiene trascurabile, e la cui misura dipende inoltre dall'unità di lunghezza adottata. È noto che osservando con speciali precauzioni la luce proveniente da un punto ed attraversante un foro si trova che anche lateralmente, ad angolo molto grande colla direzione geometrica di propagazione, è emessa per diffrazione una luce debolissima, della quale certo nel caso del gnomone non occorre occuparsi se non per notare che un'osservazione troppo minuziosa dell'immagine per determinarne la posizione osservando dove realmente essa termina, può essere più dannosa che vantaggiosa a questa determinazione.

Il suddetto diametro totale del cerchietto illuminato è anche la larghezza complessiva della sfumatura che conviene render minima, ciò che avverrà quando sia: $dr' : dr = 2 - \varrho D : 2r^2 = 0$, ossia $2r = \sqrt{\varrho D}$. In questo caso la larghezza della sfumatura sarà $\sqrt{\varrho D} + \varrho D : \sqrt{\varrho D}$ ossia $2\sqrt{\varrho D}$ o anche $4r$ mentre la sua larghezza angolare che influisce nella determinazione dell'istante del contatto dell'immagine colla linea mediana sarà $4r : D$ o anche $2\sqrt{\varrho : D}$. Inoltre se la chiarezza dello schermo illuminato liberamente dal sole è C, se $2r : D$ e $2R : D = \alpha$ sono i diametri apparenti del foro e del sole visti dallo schermo ove si produce l'immagine, la chiarezza di questa sarà $c = C . 4\pi r^2 : 4\pi R^2 = C . 4r^2 : \alpha^2 D^2$ e nel caso della sfumatura minima sarà $c = C\varrho : \alpha^2 D$.

Giova notare che sebbene le larghezze assoluta ed angolare della sfuma-

tura $4r$ e $4r:D$ sembrino indipendenti da ϱ, in realtà non lo sono, perchè questi valori valgono solo nel caso della sfumatura minima, ed allora r dipende dal valore di ϱ che occorrerà stabilire almeno approssimativamente.

A tale scopo mi è parso superfluo e di esito dubbio il ricorrere alla nota serie di Knochenhauer; se si estende al caso attuale l'osservazione di Foucault che le due componenti d'una stella doppia distanti 1″ appaiono a contatto (per qualunque sufficiente ingrandimento) quando il diametro dell'obbiettivo del cannocchiale adoperato è di 13 cm., ne risulta che ogni punto della superficie del sole per effetto della diffrazione attraverso il foro deve essere sostituito da un cerchietto luminoso di diametro 13 cm. $\times$ 1″ : $2r$ cm. (ossia 1″ per $2r = 13$ cm.) e quindi sarà $\varrho = 13\,\text{cm.} \times 1'' = 0{,}63\,\text{cm.} : 10000$ e per il minimo di sfumatura dell'immagine dovrà essere in centimetri: $2r = 0{,}8\sqrt{D} : 100$, ecc.

Un modo più diretto, per lo scopo attuale, di determinare la costante ϱ, è quello di cercare per tentativi le dimensioni del foro che producono il minimo di sfumatura ad una data distanza; esse si trovano più facilmente operando per confronto, cioè producendo sopra uno schermo con delle coppie di fori di diametro un po' diverso e variante gradatamente da una coppia all'altra due immagini contigue ed osservando quale di esse ha i contorni più netti. Tuttavia, neppure in tal modo è possibile ottenere un valore di ϱ altro che approssimativo, perchè per la proprietà dei massimi e minimi quando il diametro del foro ha press'a poco la grandezza necessaria per produrre il minimo di sfumatura si può aumentare o diminure questo diametro entro limiti piuttosto estesi senza che la larghezza della sfumatura (d'altronde apprezzabile solo a stima, e poco suscettibile di misura precisa) varî in modo apprezzabile; la diversa chiarezza delle due immagini rende anche più difficile un confronto decisivo.

Con fori di vario diametro e producendo le immagini a distanza varianti da 1 metro a 20 metri, mi parve (pur non avendo fatto uno studio accuratissimo dell'argomento) che la semplice formula

$$2r = 0{,}01\sqrt{D}$$

fosse la più soddisfacente; il valore di ϱ che se ne ricava è 20 cm. $\times$ 1″ e quello di $\sqrt{\varrho}$ che entra nelle principali formule suddette è $1 : 100$ invece di quello non molto diverso ($0{,}8 : 100$) dedotto dall'osservazione di Foucault.

Risulta quindi che il diametro del foro che produce immagini più nette è rispettivamente di 1, 2, 3, 4, ecc. mm. se la distanza del foro ove si forma l'immagine è di 1, 4. 9, 16, ecc. metri.

La larghezza totale della sfumatura è il doppio del diametro del foro, e la sua larghezza angolare (la quale può servire come misura molto ingrandita dell'errore possibile nel determinare l'istante del mezzogiorno vero) sarà $4r:D$ ossia $0{,}02/\sqrt{D\,\text{cm.}}$

Finalmente la chiarezza della immagine sarà $C : 2D \,.\, 10^5$.

Risulta così giustificata teoricamente l'opinione che l'esattezza del gnomone cresca al crescere dell'altezza dello stilo, ma risulta altresì che l'aumento di esattezza così ottenibile non è grande, perchè esso non è rapido, perchè non è possibile, per difficoltà tecniche, di aumentare notevolmente quest'altezza e perchè la chiarezza dell'immagine, decrescente in ragione inversa della sua distanza, diverrebbe troppo piccola, e finalmente per « il gran tremore dell'immagine del Sole, particolarmente quando ella è ben distinta in tempo sereno » e per « la dubietà del suo margine quando l'aria non è molto pura » di cui fa menzione Gio. Domenico Cassini nella descrizione (pag. 13) del celebre gnomone da lui costruito nella chiesa di S. Petronio in Bologna (1).

Questo gnomone aveva il foro in una lamina orizzontale di metallo (convenientemente murata nel tetto della chiesa), alto sul pavimento 1000 pollici di Parigi, ossia circa 27 metri, e quindi la minima distanza dell'immagine sarà stata circa 30 metri, la massima 70 e la media 50. Secondo le considerazioni suddette il diametro più opportuno del foro, tale da produrre le immagini più nette, sarebbe stato di 7 mm. mentre in realtà esso era di 1 pollice, ossia circa 27 mm. Non è certo da credere che il celebre astronomo, che costruì il gnomone con molto studio, superando varie difficoltà, abbia scelto a caso questo diametro; probabilmente il diametro così grande era necessario perchè l'immagine fosse ben distinta anche nella luce, sebbene non vivissima, della chiesa e quando l'aria non era molto pura. Non pare tuttavia che questo gnomone permettesse un'esattezza che fino ad uno o due secondi (pag. 4) per effetto specialmente del « gran tremore suddetto ».

Nella meridiana costruita ad Udine nel 1798, nella loggia di S. Giovanni (piazza Vitt. Em. II) il foro (in un largo disco verticale rappresentante simbolicamente il sole circondato da raggi ondulati) ha circa 3 cm. di diametro, mentre la sua altezza dal pavimento è circa 6 m. e la massima distanza dell'immagine, formantesi allora su di un piano verticale è di 8 metri.

La maggior distanza a cui mi fu possibile proiettare l'immagine solare fu di 20 metri, ricevendo i raggi solari provenienti dal foro variante da 4 a 5 mm. sopra un buon prisma rettangolare di Steinheil, e riflettendoli così orizzontalmente e in direzione opportuna in modo che l'immagine si formasse nella stanza più lontana.

L'immagine, essendo chiuse le imposte, appariva vivissima, e giudico che avrebbe potuto esserlo 10 volte meno (come s'avrebbe ad una distanza di 200 metri con foro di 15 mm.) senza nuocere all'esattezza della determinazione dell'istante del suo contatto con una linea.

Non osservai un tremore sensibile del contorno della immagine, sebbene osservassi nel colmo dell'estate, alla latitudine di 39° 13′, nel pomeriggio,

(1) *La meridiana del tempio di S. Petronio,* ecc., di Gio. Domenico Cassini. Bologna, 1695.

ed il sole dardeggiasse intensamente e poco obliquamente sulla facciata ove era il foro. Dubito che per tale rispetto un foro in una estesa superficie orizzontale riscaldata dal sole meridiano che produce una corrente ascendente d'aria calda sia in condizioni meno favorevoli d'un foro in una parete verticale, che d'estate sarà riscaldata molto obliquamente dal sole meridiano, che inoltre produrrà uno strato di aria calda ascendente ben poco spesso.

Volendo osservare la debole immagine solare prodotta da un piccol foro a grande distanza in uno spazio non affatto oscuro, o anche vivamente illuminato come una piazza o un cortile, si potrà collocare sull'immagine una grande scatola senza fondo, di cartone o tela opaca anneriti internamente, con un gran foro laterale pel quale possano passare i raggi e con un tubo oculare nella parete superiore, tale che lasci vedere solo l'immagine e non il foro suddetto vivamente illuminato. Con opportuni schermi forati e anneriti o con un largo tubo si potrebbe ancora impedire alla luce diffusa esterna di penetrare entro la scatola.

È chiaro che l'errore possibile nell'apprezzare l'istante del contatto e del distacco dell'immagine dalla linea meridiana e quindi il mezzogiorno vero, è molto minore del tempo che impiega la sfumatura a attraversare questa linea, perchè è certo impossibile confondere uno coll'altro i due estremi della sfumatura; questi anzi per un tratto relativamente grande si confondono coll'oscurità o colla luce adiacenti, poichè dalla considerazione del modo col quale si formano la sfumatura geometrica e quella difratta risulta che l'intensità luminosa, andando dall'esterno all'interno della immagine cresce prima lentissimamente poi sempre più rapidamente e poi sempre più lentamente. Così nell'immagine, invece di un contorno sfumato gradatamente, si vede un contorno abbastanza netto immerso nella sfumatura.

È forse possibile di rendere più netto il contorno dell'immagine solare, almeno parzialmente, usando fori non circolari, per esempio, triangolari o rombici con una diagonale orizzontale, ma poche prove da me eseguite non diedero risultati così soddisfacenti da indurmi a continuarle. Così pure non ho trovato che usando due o più fori contigui invece d'un solo e osservando la posizione dell'intersezione delle immagini rispetto alla linea meridiana, i vantaggi superino gl'inconvenienti.

Una prova notevole della nettezza delle immagini solari prodotte da un foro che soddisfaccia alla suddetta relazione, si ha nel fatto che verso la fine di luglio (1904) nell'immagine solare prodotta da un foro di 2 mm. di diametro a distanza di 4 metri, era percettibile una macchia solare che osservata con un canocchiale risultò multipla, allungata, e lunga circa 1′ comprese le interruzioni e le penombre. Inoltre nelle immagini prodotte da un foro di 4 o 5 millimetri a 20 metri di distanza erano chiaramente visibili anche le macchie minori.

Come prova più decisiva e più adatta allo scopo attuale riferisco alcune determinazioni del mezzogiorno vero, fatte con un gnomone nel quale il foro (praticato in una lamina di ferro murata nella parte superiore dello stipite d'una finestra) era a circa 2,75 metri dal pavimento ed aveva un diametro di circa 2,5 mm. adatto specialmente per le distanze medie dell' immagine ma altresì, per la suddetta proprietà dei minimi, anche per distanze alquanto maggiori o minori. Questo gnomone era stato costruito dai prof. Pacinotti, probabilmente per regolare orologi da tasca; io ho ristretto il foro adattandovi un disco tornito d'ottone con un foro ben centrato, ed ho tracciato nuovamente la linea meridiana, quasi totalmente scomparsa in seguito al cambio delle pianelle.

Sarebbe stata opportuna una maggior altezza del gnomone, ma ciò era impossibile; lo spostamento dell' immagine poco dopo il solstizio d'estate era di circa 1 mm. ogni tre secondi, ma esso avrebbe aumentato in seguito sia per la minor declinazione del sole, sia per la maggior distanza dell' immagine.

Per circa due mesi, a partire dal solstizio di estate, a mezzogiorno vero esatto, dato dall'orologio di precisione, giorno per giorno segnai alternativamente le posizioni dei due lembi orientale ed occidentale dell' immagine del sole, mediante un corto tratto con un lapis ben appuntito; non m'era possibile segnare esattamente la posizione di entrambi gli orli nello stesso giorno perchè l' immagine si spostava sensibilmente nel breve tempo occorrente per fare il primo segno, spostare il lapis e fare esattamente il secondo segno. Riunii i tratti con due linee rette che prolungai fino alle due pareti opposte, servendomi d'un sottil filo di ferro ben teso collocato sui segni (tanto esattamente quanto fu possibile nonostante la diversa altezza delle pianelle adiacenti) al quale adattavo la riga che era molto più corta; resi poi durevoli le due linee ripassandole con una lama affilata di temperino in modo che fossero profonde ma pur sottili.

In seguito determinai a quali ore corrette dell'orologio di precisione, l' immagine solare: 1° veniva a contatto della linea occidentale, 2° era simmetrica rispetto ad entrambe, 3° era a contatto e per staccarsi colla linea orientale; la media dei tre valori dava in tempo medio dell'Europa centrale l' istante del mezzogiorno vero che risultò concordantissimo con quello dato dalle tavole.

Nella seguente tabella trovasi nella 1ª colonna il giorno (di settembre) dell'osservazione, nelle tre successive i tre istanti suddetti omessa l'ora XII, nella 4ª colonna la media, nella 5ª il mezzogiorno vero in tempo M. E. C.; una linea orizzontale separa le osservazioni fatte quando le due linee meridiane erano tracciate in lapis e molto spesse per effetto del consumo del lapis strisciante sul cemento, e quelle più accurate dopo che le linee suddette furono tracciate col temperino.

	1° Cont.		Simmetria		2° Cont.		Media		XII vero	
	m	s	m	s	m	s	m	s	m	s
1	21	42,5	23	51	25	59,5	23	51	23	51,8
2	21	23	23	32	25	40	23	31,7	23	33,8
4	nuvole		22	55	nuvole		22	55	22	54,5
6	20	5	22	15	24	25	22	15	22	14,5
7	19	45,5	21	56	24	6	21	55,8	21	55

Le differenze tra il mezzogiorno vero dato dal gnomone e quello dato dalle tavole sono inferiori al secondo, il tempo che impiega l'immagine a spostarsi da una linea all'altra risulta costante e solo si osserva una differenza fra le prime e le ultime osservazioni, dovuta allo spessore delle linee del lapis una delle quali era inoltre riuscita doppia. Credo opportuno notare che ritengo possibile ed anche probabile che queste linee siano state imperfettamente prolungate sia per causa della poca lunghezza del tratto che dovetti prolungar molto, sia per i difetti del pavimento ed anche per l'incomodità della operazione che era d'ostacolo ad un lavoro accurato, e finalmente perchè presi l'equazione del tempo per Greenwich invece che per Cagliari, non credendo che il gnomone potesse indicare una differenza così piccola.

È quindi probabile che l'accordo risultante dalla precedente tabella divenga in seguito minore, le due linee perciò saranno verificate e se occorre corrette mediante ulteriori osservazioni, ma rimane tuttavia dimostrato che l'istante del contatto dell'immagine colla linea meridiana, può essere determinato, anche con un gnomone di moderate dimensioni ed anche in condizioni non molto favorevoli, con un errore che non supera il minuto secondo. Una maggior precisione potrebbe aversi inoltre tracciando parecchie linee parallelle e simmetriche rispetto alla linea meridiana e prendendo l'istante medio di tutti i contatti dell'immagine con esse come mezzogiorno vero.

Invece ho trovato piuttosto danno che vantaggio dal raffinare con vari mezzi l'osservazione del contatto. Così l'ingrandimento ottenuto osservando l'immagine con una lente, o microscopio o canocchiale i quali ingrandiscono proporzionalmente la larghezza della sfumatura è certo meno vantaggioso d'un uguale o minore ingrandimento ottenuto aumentando la distanza della immagine. Così un'attentissima osservazione del primo bagliore prodotto dall'immagine, ricevuta perciò in uno spazio ben oscuro, non giova perchè l'istante della sua apparizione è molto più indeterminato che non quello del contatto dell'immagine colla linea meridiana.

Se la linea meridiana venisse tracciata geometricamente, cioè segnando le due linee inviluppi di tutte le successive posizioni dell'immagine, e determinando i punti medî delle due intersezioni di ciascuna linea con ciascuno

dei circoli aventi per centro il piede della verticale abbassata dal centro del foro, la grande obliquità colla quale s' intersecano questi circoli e le linee suddette (ossia la piccola velocità del movimento dell' immagine in altezza rispetto a quella laterale) è poco favorevole all'esattezza, tuttavia il gran numero di punti che si possono facilmente segnare rende probabile di ottenere la linea meridiana sufficientemente esatta.

Jordan traccia questa linea segnando la posizione del centro dell'ombra a mezzogiorno vero dato da un orologio preciso, regolato misurando un'altezza solare, oppure col metodo delle altezze corrispondenti; per questo metodo può servire invece del teodolite o sestante un semplice strumentino di dimensioni poco maggiori di un ciondolo da orologio, che descriverò in una prossima Nota.

Fisica. — *Influenza del modo di procedere nella deformazione sulle proprietà elastiche nel marmo.* Nota del dott. PERICLE GAMBA, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Fino dai miei primi studi sul comportamento elastico del marmo [1] avevo avuto occasione di osservare che, compiendo dei cicli sempre più vasti, i valori medi delle deformazioni subìte dalla sostanza in esame non rimanevano costanti: nè le curve rappresentanti graficamente i cicli stessi conservavano lo stesso andamento, se le forze flettenti erano applicate al corpo in modo differente.

Dubitando che il modo, con cui le singole lastrine sono deformate, potesse influire anche sul valore della deformazione media, elemento fondamentale per la determinazione del modulo di elasticità, ho intrapreso uno studio a questo proposito e ne espongo qui di seguito i risultati.

Ho adoperato delle lastrine di marmo in tutto simili a quelle già descritte nella Nota citata e lo stesso metodo di osservazione.

Le operazioni compiute sulle singole lastrine sono state le seguenti, ma non sempre si sono seguite nell'ordine indicato:

1. Una data lastrina veniva sollecitata con un dato peso P; esso agiva per un tempo T, alla fine del quale si osservava la deformazione massima $\varDelta$ raggiunta dalla lastrina; poi il peso veniva tolto e dopo trascorso un tempo T, uguale al precedente, si notava la deformazione residua δ.

2. La stessa lastrina, ricondotta allo stato iniziale il più esattamente possibile, veniva sollecitata da un peso P′ metà di P per un tempo T′ metà di T, alla fine del quale gli si aggiungeva un nuovo peso P′ uguale al precedente, che agiva con esso per altri T′ minuti, di modo che alla fine di un tempo $T = 2\,T'$ la lastrina veniva ad essere sollecitata dallo stesso

[1] Nuovo Cimento, Novembre 1898.

peso P. Si notava la deformazione massima Δ, quindi si sopprimeva un peso P′ e dopo T′ minuti anche l'altro e trascorso ancora un tempo uguale a T′ si osservava la deformazione residua δ.

3. Ricondotta la lastrina allo stato iniziale, si applicava ad essa un peso P″ metà di P′ e lo si faceva agire per un tempo T″ metà di T′, alla fine del qual tempo si applicava un altro peso P″ per T″ minuti e quindi un altro pure uguale a P″ per altro tempo uguale, e finalmente un altro peso per ugual tempo. Perciò alla fine del tempo $T = 4\,T''$ la lastrina era sollecitata da un peso $4\,P'' = P$, come nei casi precedenti.

Si leggeva la deformazione massima, poi nello stesso ordine ed agli stessi intervalli di tempo i pesi venivano soppressi, finchè dopo un tempo T si leggeva la deformazione residua.

4. Ricondotta la lastrina allo stato iniziale, si operava su essa come nel caso precedente, adoperando però un peso P‴ metà di P″ e facendolo agire per un tempo T‴ metà di T″ e quindi successivamente aggiungendo altri pesi uguali a P‴ agenti ciascuno per T‴ minuti, finchè dopo un tempo $T = 8\,T'''$ la lastrina veniva sollecitata da un peso $P = 8\,P'''$. Letta la deformazione massima, si toglievano i pesi nello stesso ordine, finchè dopo un tempo ancora uguale a T si leggeva la deformazione residua.

5. Finalmente, sempre dopo aver ricondotta la lastrina allo stato iniziale, si agiva su essa per cicli, come è descritto nella Nota citata, in modo però che il massimo peso flettore fosse ancora uguale a P e la durata della sua azione nel ciclo più vasto uguale a T minuti. Si notava la massima deformazione subìta dalla lastrina e la deformazione residua.

Come valore della deformazione media si prendeva la media fra i valori delle deformazioni per l'applicazione dei singoli pesi successivi.

Lunghe e laboriose sono state le operazioni per ricondurre volta per volta le lastrine allo stato iniziale, giacchè per un fenomeno di accomodamento spontaneo e probabilmente a causa della elasticitá di seconda specie, le lastrine tendevano ad assumere uno stato di equilibrio, che non corrispondeva esattamente allo stato iniziale; e d'altronde il verificarsi della legge di variazione delle deformazioni medie, variando i processi di deformazione, dipendeva in gran parte dalla eliminazione della deformazione residua, lasciata sulle lastrine dalle forze flettenti. Inoltre queste operazioni le ho dovute compiere a distanza di tempo, avendo constatato, che è solo apparente il ritorno allo stato iniziale di una lastrina, compiuto appena cessato di operare su essa; dopo alcune ore si poteva subito notare uno spostamento, segno che l'equilibrio molecolare non era raggiunto e non era cessato lo stato di anisotropia destato colle flessioni nel corpo. Era quindi necessaria una nuova operazione per riavere la lastrina alle condizioni volute. Per evitare ciò, lasciavo che per alcuni giorni decrescesse in virtù di elasticità susseguente la deformazione residua e poi applicavo dei pesi in senso contrario, finchè questa deformazione era scomparsa.

Nelle tabelle seguenti riporto i valori trovati per la deformazione massima (Δ), per la deformazione residua (δ) in ogni operazione e per le relative deformazioni medie (ε) dovute sempre alla stessa forza flettente.

Nel primo caso si applica un peso di 160 gr. e lo si fa agire per 16 minuti primi, poi si toglie dopo aver osservata la deformazione corrispondente e lasciati trascorrere altri 16′ si osserva la deformazione residua δ. Nel secondo caso si applica un peso di 80 gr. e si fa agire per 8′, poi un altro pure di 80 gr. che agisce per altri 8′ e quindi, dopo aver letta la deformazione massima, si tolgono successivamente i due pesi alla distanza di 8′ l'uno dall'altro e si legge la deformazione residua. Come si vede il peso flettore è stato ancora di 160 gr., la deformazione massima è stata letta dopo 16′ dall'applicazione dei pesi, come nel caso precedente. Nel terzo caso si applica in principio un peso di 40 gr. e poi successivamente altri tre uguali alla distanza di 4′ l'uno dall'altro, sicchè dopo 16′ si trova applicato il peso massimo di 160 gr.; si osserva la deformazione massima Δ e si tolgono i pesi nello stesso ordine e collo stesso intervallo di tempo, in modo che dopo altri 16′, soppressi i pesi, si osserva la deformazione residua. Nel quarto caso si adoperano pesi ciascuno di 20 gr. e si applicano alla distanza di 2′ l'uno dall'altro; così dopo 16′ si raggiunge il peso massimo di 160 gr. e si legge la deformazione corrispondente; poi si tolgono i pesi collo stesso ordine ed alla stessa distanza di tempo, finchè dopo altri 16′, soppressa ogni forza deformatrice, si legge la deformazione residua. Nel quinto caso si compiono due cicli, usando pesi di 20 gr., l'uno fino ad un massimo di 80 gr., l'altro fino a 160 gr., applicando e sopprimendo i pesi alla distanza di 2′ l'uno dall'altro.

(Vedi Tabella I e diagrammi relativi (Fig. 1)).

25 aprile					28 aprile				
Osservazioni	Deformazione	Differenza	Deformazione	Differenza	Osservazioni	Deformazione	Differenza	Deformazione	Differenza
0	000		008		0	000		003	
		144		000			077		000
1	144		008		1	077		003	
		001		000			002		001
2	145		008		2	079		004	
		001		001			001		001
3	146		009		3	080		005	
		001		000			000		074
4	147		009		4	080		079	
		001		001			068		001
5	148		010		5	148		080	
		001		000			001		000
6	149		010		6	149		080	
		000		001			001		001
7	149		011		7	150		081	
		001		139			002		071
8	150		150		8	152		152	

Lastrina n. 1.
P = 160 gr. per 16′.

Lastrina n. 1.
P = 160 gr.; p = 80 gr. per 8′ ciascuno.

7 maggio				
Osservazioni	Deformazione	Differenza	Deformazione	Differenza
0	000		011	
		056		000
1	056		011	
		002		046
2	058		057	
		031		001
3	089		058	
		001		035
4	090		093	
		034		002
5	124		095	
		001		032
6	125		127	
		033		001
7	158		128	
		001		031
8	159		159	

Lastrina n. 1.
$P = 160$ gr.; $p = 40$ gr. per 4′ ciascuno.

3 maggio				
Osservazioni	Deformazione	Differenza	Deformazione	Differenza
0	000		016	
		021		016
1	021		032	
		019		020
2	040		052	
		020		020
3	060		072	
		020		020
4	080		092	
		020		019
5	100		111	
		020		017
6	120		128	
		021		017
7	141		145	
		021		017
8	162		162	

Lastrina n. 1.
$P = 160$ gr.; $p = 20$ gr. per 2′ ciascuno.

Tabella I.

	Lastrina n. 1			Lastrina n. 6		
	Δ	δ	ε	Δ	δ	ε
$P = 160$ gr. . . $p = 160$ » . .	150	008	18,25	145 (147)	003 (003)	17,93 (18,18)
$P = 160$ » . . $p = 80$ » . .	152	003	18,81	150	003	18,56
$P = 160$ » . . $p = 40$ » . .	159	011	19,19	148	000	18,50
$P = 160$ » . . $p = 20$ » . .	162	016	19,25	148	000	18,50
(per cicli) $P = 160$ gr. $p = 20$ »	162	010	19,34	159	006	18,68

Tabella II.

	Lastrina n. 2			Lastrina n. 4		
	Δ	δ	ε	Δ	δ	ε
P = 160 gr. . . *p* = 160 » . .	270	062	2987	172 (173)	005 (006)	21,19 (21,25)
P = 160 » . . *p* = 80 » . .	280	078	3012	170	000	21,25
P = 160 » . . *p* = 40 » . .	270	053	3043	170	000	21,25
P = 160 » . . *p* = 20 » . .	250?	050	(2812)	173	002	21,50

Tabella III.

	Lastrina n. 3			Lastrina n. 5			
	Δ	δ	ε	Δ	δ	ε	
P = 160 gr. *p* = 160 »	181	023	21,25	104	012	9,8	P = 200 gr. *p* = 200 »
P = 160 » *p* = 80 »	178	012	21,50	120	012	11,4	P = 200 » *p* = 100 »
P = 160 » *p* = 40 »	178	011	21,56	Lastrina di spessore molto maggiore delle altre.			

P indica il peso massimo cui la lastrina è assoggettata.

p » i pesi successivamente posti sulla lastrina.

I numeri fra parentesi indicano che l'osservazione è stata ripetuta dopo aver intercalate tutte le altre.

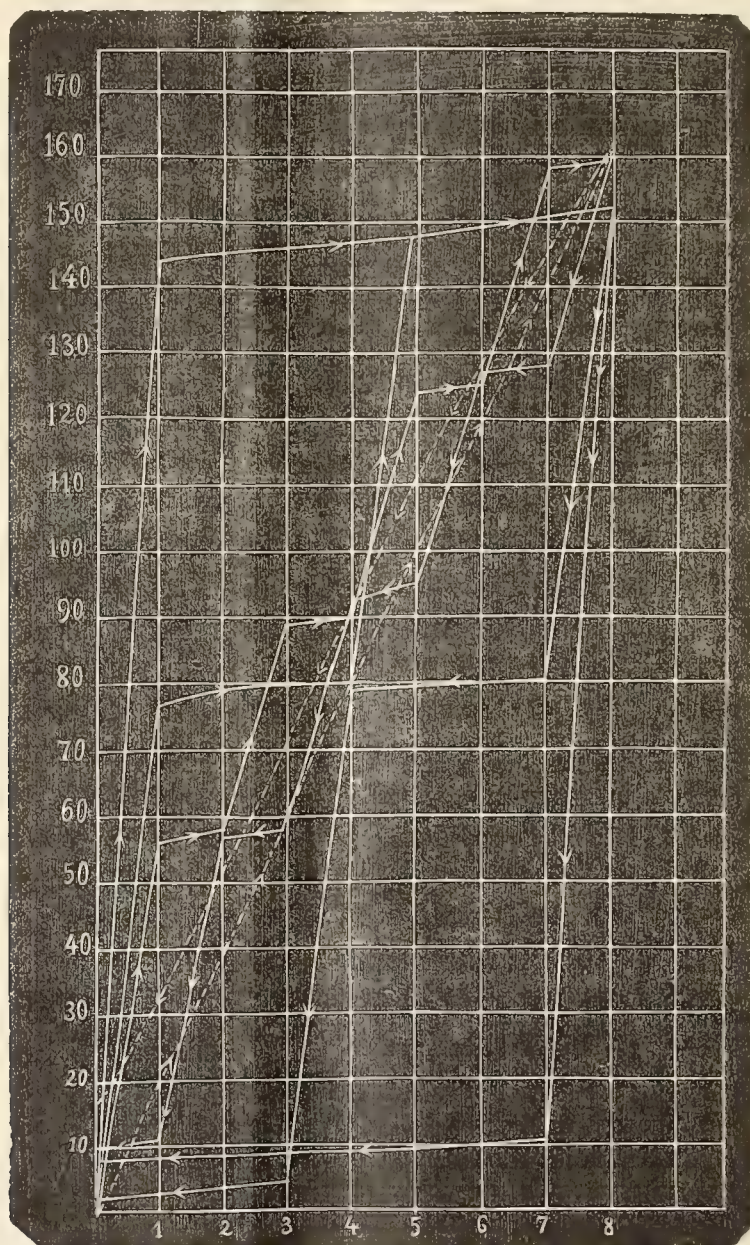
Nell'ultima operazione la lastrina n. 2 non era stata ricondotta perfettamente allo stato iniziale.

Per un urto accidentale nel ricondurla allo stato iniziale la lastrina n. 3 si rompe.

Le varie osservazioni, come ho già detto fin da principio, non si sono sempre seguite collo stesso ordine, con cui sono riportate nelle tabelle.

Come si vede chiaramente dalle tabelle precedenti le deformazioni medie variano al variare del modo con cui sono applicate le forze flettenti. Esse tendono ad aumentare, frazionando il peso massimo, che deve sollecitare le

lastrine, ed applicando i pesi frazionari successivamente con dati intervalli costanti di tempo, in modo però che l'azione di questi pesi e quella del peso massimo abbiano la stessa durata.

(Vedi Tabella I, lastrina n. 1).

(Osservazioni fatte ogni 2′). tempi

P = 160 gr.	P = 160 gr.	P = 160 gr.	P = 160 gr.
p = 160 »	p = 80 »	p = 40 »	p = 20 »

Fig. 1.

Ho poi limitato questo studio ad una frazione discreta del massimo peso flettore, perchè in questo modo ho potuto, con osservazioni ogni 2′, seguire l'andamento del fenomeno, per poterlo, volendo, rappresentare con una curva (vedi fig. 1). Ma mi ero riservato di completare questa mia Nota con altre

osservazioni sul medesimo soggetto compiute successivamente, che confermano i risultati precedentemente esposti.

Alcune delle lastrine già studiate e ricondotte allo stato iniziale con sufficiente precisione ed altre mai adoperate, le ho assoggettate a forze flettenti che da un valore relativamente piccolo passavano per gradi quasi insensibili a valori piuttosto grandi, e colla medesima legge all'incirca decrescevano fino ad assumere il valore primitivo.

Dopo numerose prove ho potuto raggiungere l'intento, costruendomi un leggiero recipiente di legno, il fondo del quale era attraversato da un tubetto di vetro che terminava all'esterno con un foro assai piccolo, mentre nell'interno era piegato ad U, in modo da poter funzionare come un sifone in un vaso di Tantalo. Questo recipiente poteva essere appeso alla staffa applicata alla lastrina. In esso si faceva cadere del mercurio contenuto in un altro recipiente e dal quale l'efflusso si poteva regolare in modo che il recipiente di legno impiegasse lo stesso tempo a riempirsi ed a vuotarsi. Così per gradi quasi insensibili la lastrina era sollecitata con aumenti di peso costanti fino al massimo, dopo il quale per l'efflusso spontaneo del liquido diminuivano gradatamente le forze flettenti. Nel frattempo osservavo periodicamente al canocchiale la deviazione della scala riflessa dagli specchietti dalla quale poi deducevo, come al solito, la deformazione delle lastrine. Queste poi ricondotte sempre con ogni cura allo stato iniziale, venivano dopo qualche tempo sollecitate con un peso unico equivalente al peso massimo precedente e che agiva pure per un tempo uguale; le osservazioni al canocchiale erano fatte cogli stessi intervalli.

Qui di seguito riporto le tabelle coi numeri corrispondenti alle singole osservazioni ed i valori delle deformazioni massime, residue e medie, che pongo a confronto fra di loro.

Vedi Tabella IV e diagramma relativo (Fig. 2).
30 agosto 1904.

Osservazioni	Deformazione	Differenza	Deformazione	Differenza
0	000		010	
1	010	10	028	18
2	028	18	042	14
3	046	18	058	16
4	065	19	072	14
5	082	17	087	15
6	099	17	100	13
7	117	18	115	15
8	133	16	132	17
9	151	18	146	14
10	(160)	(9)	(160)	(14)

Lastrina n. 7.
Peso del vasetto vuoto = gr. 12.
» mercurio = gr. 150.
P = 152 gr.
Osservaz. fatte ogni min. primo.
L'ultima osservazione è fatta alla distanza di circa ½ min.' dalla precedente.

Tabella IV.

	Lastrina n. 6			Lastrina n. 7		
	Δ	δ	ε	Δ	δ	ε
P = 162 gr. . . p = 162 " . .	151 (150)	003 (001)	18.45 (18,46)	153	000	18,88
P = 162 " . . p frazionatissimo	154	008	18.52	160	010	19.13

Tabella V.

	Lastrina n. 8			Lastrina n. 9		
	Δ	δ	ε	Δ	δ	ε
P = 162 gr. . . p = 162 " . .	178	012	21,50	162	016	19,25
P = 162 " . . p frazionatissimo	178	011	21,56	162	012	19,50

L'esperienza, in questo modo eseguita, conferma quanto abbiamo già asserito; la deformazione media tende ad aumentare, come era prevedibile, e ciò malgrado le esigenze del metodo.

Infatti, fra esse, l'azione del vasetto di legno, che continua a gravitare sulla lastrina per qualche istante dopo cessato l'efflusso del liquido e quindi tende a mantenere la deformazione residua ad un valore superiore al reale, non è da trascurarsi, in quanto che è noto che basta un piccolo peso residuo per impedire che la lastrina riprenda la posizione iniziale e mantenga per un tempo relativamente lungo una deformazione, che in condizioni normali corrisponderebbe ad una notevole forza flettente. Ciò malgrado la legge si verifica.

Ma la curva che rappresenta il fenomeno (vedi fig. 2) non è la stessa, giacchè l'efflusso del liquido dal recipiente non è costante; il vasetto si vuota in tempo uguale a quello impiegato per riempirsi, ma mano a mano che diminuisce la pressione sulla superficie del liquido l'efflusso diminuisce; quindi in principio in un tempo t esce più liquido di quello che sia entrato nello stesso intervallo, mentre via via questa quantità va scemando, fino a

divenire uguale e poi minore. Mentre nella curva il ramo di andata è in tutto simile a quello delle altre curve, il ramo di ritorno è in principio più basso, poi ad un dato momento taglia la curva precedente e le

(Vedi Tabella IV, lastrina n. 7).

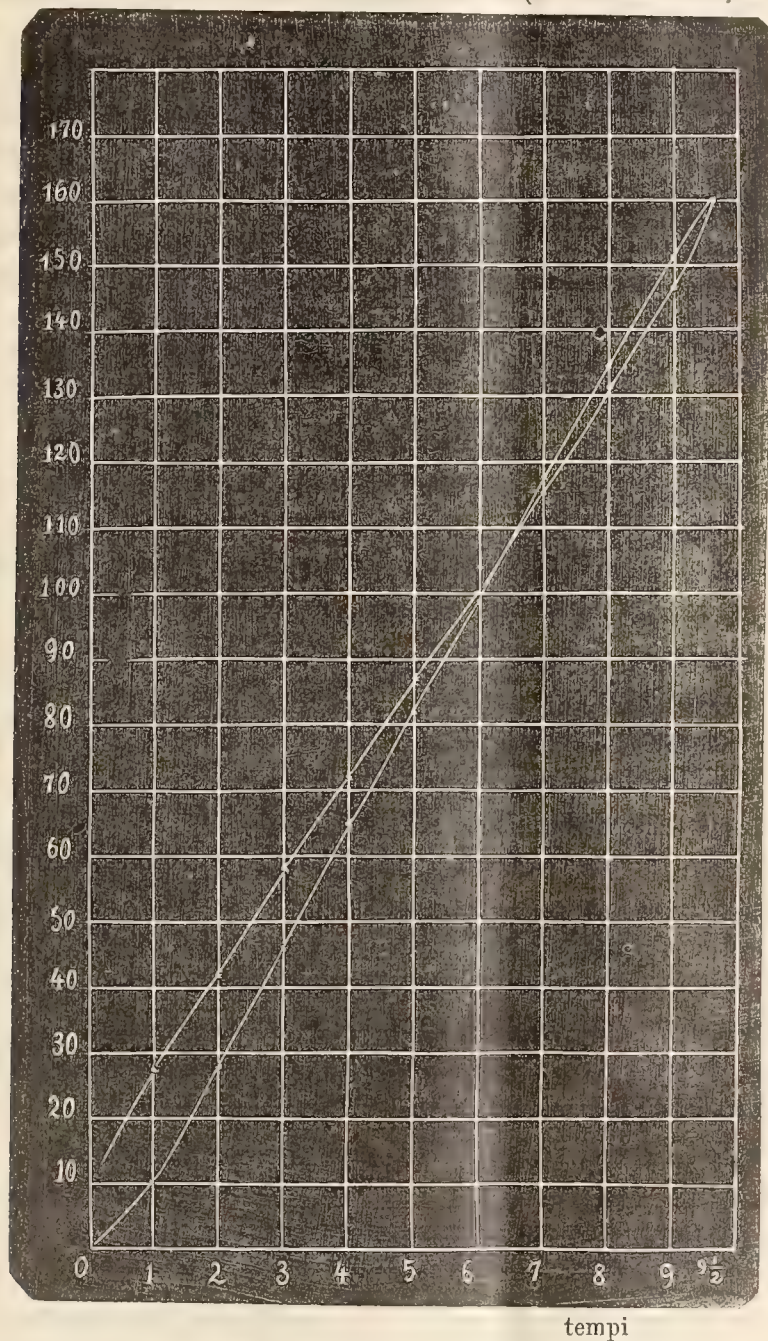
tempi

P = 162 gr. - Sollecitata in modo continuo.

Fig. 2.

rimane al di sopra. E si deve notare che anche per ciò le singole lastrine tendono a conservare una deformazione permanente, che non mostrano, almeno così grande, assoggettandole alle stesse forze deformatrici massime, agenti per lo stesso tempo senza frazionamenti.

Chimica. — *Sull'aldeide β-ossinaftoica.* Nota di M. Betti e C. M. Mundici, presentata dal Corrispondente A. Piccini.

Il β-naftolo, quantunque contenga il gruppo tipico dei fenoli, pure si differenzia da questi in diverse reazioni; d'altra parte è anche noto che il suo metino in posizione 1 possiede un carattere del tutto particolare, potendosi facilmente sostituirne l'idrogeno con elementi e radicali diversi. Alcuni composti formati in tale modo presentano delle analogie con quelli della canfora, che ha pure un atomo d'idrogeno dotato di particolari proprietà.

In conclusione, esaminando i composti derivanti da:

Fenolo, *β-Naftolo*, *Canfora*,

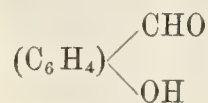
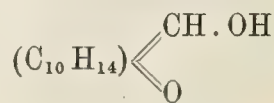
si riconosce che in certi casi esiste analogia più stretta fra naftolo e canfora che non fra naftolo e fenolo.

Dell'aldeide β-ossinaftoica erano già note alcune reazioni nelle quali si comporta in modo normale. Non si può però dire altrettanto pei composti che essa forma colla fenilidrazina e con alcune amine primarie, pei quali Gattermann e Horlacher [1] e Fosse [2] danno punto di fusione e composizione diverse. Per tali derivati Fosse dice che « le analisi non sembrano condurre alla formula semplice: $HO . C_{10}H_6 . CH = N . R$. ».

Le considerazioni sopra accennate e le divergenze nei resultati sperimentali ora ricordati ci indussero a studiare *se* e *come* si manifestassero fra:

Aldeide salicilica, *Ald. β-ossinaftoica*, *Ald. canforica* (ossimetilencanfora),

le relazioni che il naftolo mostra ora col fenolo, ora colla canfora.

A questo studio ci invogliava anche il fatto che i due termini di confronto (l'ald. salicilica e l'ossimetilencanfora) appartengono a tipi fra loro spiccatamente distinti [3]:

(Ald. salicilica) (Ossimetilen-canfora)

Invero il dubbio che l'aldeide β-ossinaftoica potesse più ravvicinarsi al

(1) Berichte, XXXII, 285.
(2) Bull. Soc. chim. [3], *25*, 373.
(3) Cfr. Bishop, Claisen e Sinclair., Ann. der Chem., *281*, 328.

secondo di questi tipi trovava appoggio nelle proprietà dei prodotti di ossidazione corrispondenti a dette aldeidi:

Acido salicilico, *Acido β-ossinaftoico*, *Ac. canfocarbonico*; questi ultimi sono ambedue di minore stabilità che non l'acido salicilico e perdono assai più facilmente anidride carbonica.

In pari modo il miscuglio cromico mentre trasforma tanto l'aldeide del naftolo che quella della canfora nei rispettivi orto-chinoni, non agisce con resultato analogo sull'aldeide salicilica.

D'altra parte però colla fusione con potassa caustica, tanto l'aldeide salicilica che quella naftolica formano i rispettivi acidi, mentre l'ossimetilencanfora non mostra un corrispondente comportamento.

Anche l'anidride acetica che colle due prime aldeidi può formare i derivati tri-acetilici, e le rispettive cumarine [1], forma coll'ossimetilencanfora semplicemente un derivato mono-acetilico.

Tale la fisionomia del composto che abbiamo voluto studiare più a fondo.

Possiamo dire fin d'ora che già dai risultati esposti in questa nota risulta come in qualche caso esso non si comporta nè secondo il tipo ossialdeidico, nè secondo quello ossimetilenico, ma spiega un modo di agire del tutto speciale.

Era prima di tutto da mettere in chiaro la causa delle divergenze fra i risultati di Gattermann e Horlacher e quelli di Fosse, relativi ai prodotti di condensazione colla fenilidrazina e colle amine aromatiche. Preparammo perciò l'aldeide con ambedue i metodi seguiti rispettivamente da essi. Però entrambi i prodotti così ottenuti ci fornirono derivati tra loro identici e del tipo normale generale: $R.CH=N.R$.

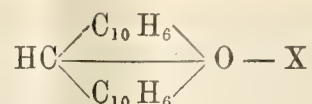
Per le analisi devesi notare che queste sostanze bruciano con estrema difficoltà e, particolarmente per le determinazioni di azoto, soltanto con speciali precauzioni si ottengono valori giusti. Per le diversità nei punti di fusione la discordanza sta nel fatto che Fosse spesso fa la determinazione servendosi del *blocco Maquenne*. Questo metodo non dà sempre risultati confrontabili con quelli avuti usando il solito bagno ad acido solforico, ciò che del resto anche altri recentemente hanno rilevato [2].

Messo in chiaro questo punto controverso, abbiamo preso in esame la condensazione dell'aldeide coll'acido malonico. Si compie in modo normale, anzi, con perfetta corrispondenza coll'aldeide salicilica [3], anche il derivato naftolico forma un'anidride interna di tipo cumarinico:

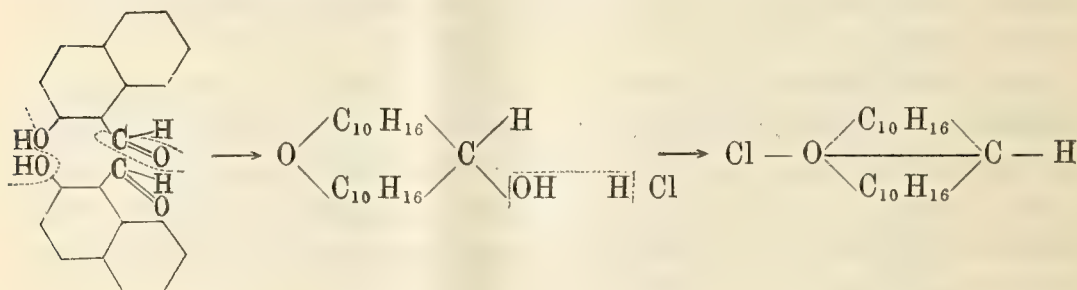
$$C_{10}H_6\begin{cases}CH=C-COOH\\ \quad\quad\;\; | \\ OH \quad CO\,OH\end{cases} \longrightarrow C_{10}H_6\begin{cases}CH=C-COOH\\ \quad\quad\;\; | \\ O-CO\end{cases}$$

[1] Kauffmann, Berichte, XVI, 684. Perkin, Ann. der Chem., *148*, 205.
[2] A. Müther e B. Tollens, Berichte, XXXVII, 313.
[3] Stuart, Journ. Ch. Soc., 1886, I, 365.

Di maggiore interesse sono i risultati raggiunti facendo agire il gas cloridrico secco sopra l' aldeide sciolta in alcool. Abbiamo così ottenuto un sale ossonico della serie xantenica del tipo generale :

$$HC\begin{matrix} \diagup C_{10}H_6 \diagdown \\ \text{———————} \\ \diagdown C_{10}H_6 \diagup \end{matrix} O - X$$

L'ossimetilencanfora in condizioni analoghe subisce l'eterificazione dell'ossidrile ossimetilenico ($= CH - OR$), l'aldeide salicilica forma un composto di color rosso vino, già ottenuto da altri (¹), e che non ha affatto i caratteri di un sale ossonico.

Siamo arrivati a mettere in chiaro la natura e la costituzione del sale ossonico sopra ricordato, trasformandolo in derivati della stessa serie già descritti, preparati dal bromuro di dinaftoxantidrolo (²). Viene in appoggio alla nostra interpretazione l'analogia che alcune reazioni del sale d'ossonio da noi preparato mostrano con quelle sperimentate da Werner (³) sul sale ossonico da lui ottenuto trattando con biossido di manganese e acido cloridrico il β-cloral-dinafto-xantene.

$$\longrightarrow O\begin{matrix} \diagup C_{10}H_{16} \diagdown \\ \\ \diagdown C_{10}H_{16} \diagup \end{matrix} C \begin{matrix} \diagup H \\ \\ \diagdown OH \end{matrix} \quad H \; Cl \longrightarrow Cl - O\begin{matrix} \diagup C_{10}H_{16} \diagdown \\ \text{———————} \\ \diagdown C_{10}H_{16} \diagup \end{matrix} C - H$$

La determinazione crioscopica del peso molecolare di questi composti della serie xantenica, conduce alla formula semplice sopra riportata.

Preparazione dell'aldeide β-ossinaftoica.

La preparammo dapprima col metodo dato dal Fosse (⁴), ma per separare l'aldeide dagli altri prodotti della reazione, si preferì alla distillazione nel vuoto l'estrazione a caldo con eteri di petrolio, dai quali si ebbe subito cristallizzata l'aldeide pura.

Nelle preparazioni successive impiegammo la reazione di Gattermann (⁵). Ad una soluzione di 50 gr. di β-naftolo in 100 gr. di etere anidro si aggiungono 50 gr. di cloruro di zinco fuso di recente e triturato, e il miscuglio

(¹) Bishop, Claisen e Sinclair, loc. cit.

(²) R. Fosse, Bull. Soc. chim., [3], *27*, 497.

(³) Ann. der Chem., *322*, 310.

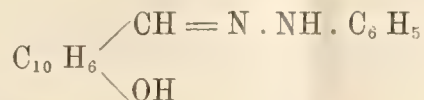
(⁴) Bull. Soc. chim. [3], *25*, 371.

(⁵) Berichte, XXXI, 1149.

si raffredda completamente con acqua e ghiaccio. Dopo ciò vi si introducono 35 cc. di acido cianidrico liquido anidro e si comincia a far passare una corrente di gas cloridrico secco. Dopo mezz'ora si cessa di raffreddare, ma si fa continuare la corrente dell'acido cloridrico fino a che il liquido non sia saturo. Il cloridrato dell'aldimina, che precipita a mano a mano che gorgoglia l'acido cloridrico, si separa poi per filtrazione, si lava con etere anidro e si decompone sospendendolo in acqua e scaldando per circa mezz'ora a bagno maria. Si separa l'aldeide come un olio rosso-bruno che poi cristallizza. Si purifica dall'alcool: prismi giallognoli, talora aghi, fondenti a 81°-82.

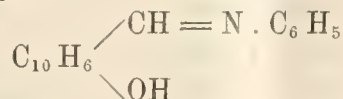
Condensazione colla fenilidrazina e colle amine primarie.

Fenilidrazone. Si fa agire in soluzione alcoolica la fenilidrazina sopra l'aldeide e si scalda per pochi minuti: col riposo si separa il derivato in lunghi aghi lucenti di color citrino. È discretamente solubile in alcool a caldo, pochissimo a freddo: si scioglie di più in acido acetico e in benzene. Puro fonde a 206°.

$$C_{10}H_6 \begin{cases} CH = N . NH . C_6H_5 \\ OH \end{cases}$$

Analisi (1). Per cento:

	Trovato		Calcolato
C	77,82	77,69	77,86
H	5,02	5,26	5,34
N	10,39	10,13	10,68

β-ossinaftiliden-anilina. Aggiungendo 1 gr. di anilina ad 1 gr. di aldeide sciolta a caldo in poco alcool, si forma una soluzione intensamente gialla che per raffreddamento depone l'anilide sotto forma di massa giallo oro splendente. Cristallizzata dall'alcool fonde a 98°-99. Si scioglie molto in benzene, meno in etere.

$$C_{10}H_6 \begin{cases} CH = N . C_6H_5 \\ OH \end{cases}$$

Analisi (2). Per cento:

	Trovato		Calcolato
C	82,44	82,61	82.59
H	5.13	5,19	5,26
N	5.63	5,57	5,67

(1) Nelle determinazioni di azoto si ottengono valori giusti, come quelli sopra scritti bruciando lentissimamente la sostanza ben mescolata con ossido ramico di grana assai fine e cromato di piombo; operando come di solito possono ottenersi risultati fra loro diversissimi, come accadde anche a noi nelle analisi dapprima fatte.

Per cento:

	Trovato			Calcolato
N	7,89	8,22	9,76	10,68

(2) Vedi nota precedente. Anche per questo composto le prime analisi dettero risultati anormali.

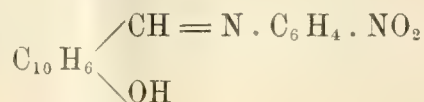
Per cento:

	Trovato			Calcolato
N	4,41	3,71	4,09	5,67

Gattermann e Horlacher danno per questi due composti rispettivamente i punti di fusione 205° e 99°; Fosse 195° e 87° (b. M.). I nostri coincidono con quelli dei due primi. Ottenemmo derivati identici sia coll'aldeide preparata col metodo di Fosse, sia secondo Gattermann. La costanza delle proprietà fisiche e della composizione ci fa ritenere che le divergenze che si trovano nella letteratura siano da riferirsi alla difficoltà colla quale dette sostanze bruciano, e non a differenze di costituzione.

A conferma di questa conclusione abbiamo preparata anche un'altra anilide, che fu pure riconosciuta corrispondere al tipo generale.

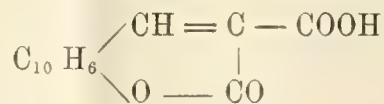
β-ossinaftiliden- p. *nitroanilina.* Si mescolano le soluzioni alcooliche di gr. 1,7 di aldeide e gr. 1,3 di nitroanilina. Col riposo si separa una massa cristallina rosso sangue che purificata dall' alcool caldo si ha in aghi rosso cupo con riflessi metallici verdi. È pochissimo solubile in etere, si scioglie in benzene e ne cristallizza per raffreddamento in squamette giallo rosse e per lenta evaporazione in larghe lamelle rosso-rubino, fonde a 222°.

$$C_{10}H_6\begin{cases} CH = N \,.\, C_6H_4 \,.\, NO_2 \\ OH \end{cases}$$

Analisi. Per cento:

	Trovato	Calcolato
N	9,17	9,59

Condensazione coll'acido malonico.

Acido 1, 2, naftocumarin-carbonico. Gr. 1 di aldeide, gr. 1 di ac. malonico e gr. 1 di ac. acetico si scaldano a bagno maria per 15-16 ore. Il liquido si fa bruno e col raffreddamento si separa una massa cristallina. Si purifica dall'alcool dal quale si ottiene talora in squamette, altre volte in aghi setacei giallognoli fondenti a 233° con decomposizione. La soluzione alcoolica, di splendida fluorescenza giallo-azzurra, è debolmente acida al tornasole.

$$C_{10}H_6\begin{cases} CH = C - COOH \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ O \;—\; CO \end{cases}$$

Analisi [1]. Per cento:

	Trovato	Calcolato
C	70,91	70,00
H	3,25	3,33

[1] Il valore della percentuale del carbonio è un po' alto, probabilmente perchè già nella purificazione si ha incipiente decomposizione.

Azione dell'acido cloridrico secco.

A temperatura media l'acido cloridrico secco è senza azione sull'aldeide sciolta in etere. Altrimenti si comportano le soluzioni in alcool metilico ed etilico. Gr. 3,4 di aldeide si sciolsero in circa 50 cc. di alcool metilico (99 %) e nella soluzione giallo bruna, raffreddata con acqua, si fece passare una corrente di gas cloridrico secco continuando per circa mezz'ora oltre la saturazione completa. La soluzione si fa prima violacea, poi diviene di un intenso azzurro d'indaco: dal liquido si separa una massa cristallina di color verde moscone, che si lava con etere, si essicca e si mantiene qualche giorno nel vuoto in presenza di acido solforico, calce e paraffina. Contiene cloro [1]; coll'acqua anche fredda si decompone; è poco solubile in etere ed in benzene anidri, solubile in acido acetico con intenso color bruno. Riscaldato verso 115° dà luogo alla formazione di goccioline, a 216-218° fonde decomponendosi.

Le trasformazioni che esso subisce nel trattamento cogli alcooli sia a freddo che a caldo, permisero di chiarirne la costituzione.

Azione dell'alcool metilico a freddo.

Gr. 1 del prodotto sopradescritto si trattano con circa 40 cc. di alcool metilico e il liquido di color azzurro intenso si lascia a sè per un'ora. Si deposita una sostanza cristallina di color azzurro cupo che si filtra e si lava con alcool metilico. Purificata ripetutamente cristallizzandola dall'alcool metilico caldo si ottiene in prismetti, appena giallognoli, fortemente rifrangenti, che fondono a 178°.

All'analisi corrispondono alla formula $C_{22}H_{16}O_2$.

Per cento:

	Trovato	Calcolato
C	84,50	84,16
H	5,09	5,12

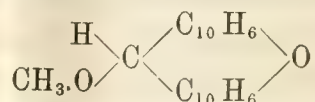
Riguardo alla costituzione di questo derivato dobbiamo prendere in considerazione che esso si ottiene decomponendo con alcool un composto clorurato intensamente colorato che presenta tutti i caratteri di un sale di ossonio. Tale modo di formazione fa risaltare la analogia di questo composto con quelli ottenuti da Werner [2] facendo agire alcool metilico ed etilico sul sale ossonico preparato per ossidazione dell'ossido di βcloral-dinaftilene con MnO_2 e acido cloridrico. Werner ritiene tali composti essere degli alcoolati e, gene-

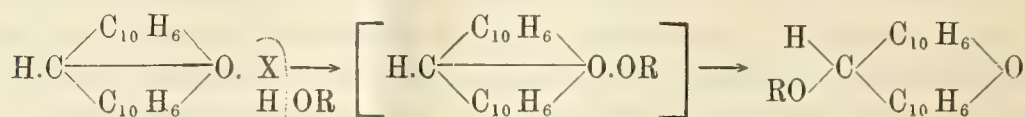
[1] Il cloro vi si trova ancora dopo che è rimasto per parecchi giorni nel vuoto nelle condizioni accennate, e anche dopo prolungato riscaldamento in stufa a 105°. Non si poterono avere valori quantitativi soddisfacenti stante la difficoltà di purificare il composto senza alterarlo.

[2] Ann. der Chem. *322*, 310.

ralizzando, estese ad essi la sua teoria sulle combinazioni molecolari interpretate col sussidio delle valenze laterali [1].

Secondo tale modo di vedere l'acido cloridrico anidro agendo sull'aldeide in soluzione metilica, formerebbe un cloridrato di dinaftoxantidrolo e il composto ora analizzato sarebbe l'etere metilico della struttura:

$$\begin{matrix} H \\ CH_3.O \end{matrix} \!\!>\! C \!<\! \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \!\!>\! O$$

Esso nascerebbe dal sale ossonico per sostituzione dell'ossialchile all'alogeno, in seguito ad una trasposizione molecolare colla quale si passa dalla forma ossonica alla pseudo:

$$H.C \!\!<\!\! \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \!\!>\!\! O. \begin{matrix} X \\ H \end{matrix} \!\!\begin{matrix} \longrightarrow \\ OR \end{matrix} \left[H.C \!\!<\!\! \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \!\!>\!\! O.OR \right] \longrightarrow \begin{matrix} H \\ RO \end{matrix} \!\!>\! C \!<\! \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \!\!>\! O$$

Le prove seguenti confermano questa interpretazione.

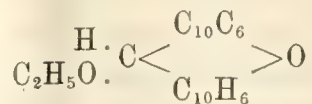
Azione dell'alcool etilico a freddo.

Volemmo riconoscere se conduceva ad un composto simile a quello ora descritto ma contenente un residuo ossietilico.

A gr. 1 del prodotto primitivo si aggiungono circa 45 cc. di alcool etilico e, come nel caso precedente, si ottiene un liquido azzurro cupo ed una sostanza cristallina. Lavata con alcool ed essiccata, fonde a 147° in un liquido torbido che si fa trasparente solo verso 180°. Dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool bollente si ha in aghi setacei incolori, che all'aria si arrossano un poco: fondono a 149°.

Dall'alcool colorato in azzurro, concentrando, si ricava in piccola quantità una sostanza fondente a 202° che si forma in quantità prevalente agendo con alcool *a caldo*. Nel distillato si trova dell'aldeide acetica la cui presenza sta appunto in rapporto colla formazione di tale composto fondente a 202°.

L'analisi del derivato fondente a 149° dà valori corrispondenti all'etere etilico del dinafto-xantidrolo:

$$\begin{matrix} H. \\ C_2H_5O. \end{matrix} C \!<\! \begin{matrix} C_{10}C_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \!>\! O$$

Per cento:

	Trovato		Calcolato
C	84,83	84,74	84,66
H	5,24	5,25	5,52

[1] Ann. der Chem. *322*, 261.

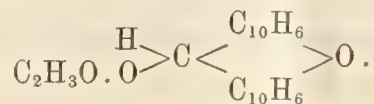
Il *peso molecolare* fu determinato per crioscopia in benzene, nel qual solvente la sostanza è estremamente solubile.

	Trovato	Calcolato per $C_{23}H_{18}O_2$
P. M.	289	326

A questi derivati xantenici spetta dunque la formula semplice finora adottata.

Picrato. Mescolando soluzioni benzeniche del composto etilico e di acido picrico, si ottiene un picrato di color rosso vivo che fonde a 241°.

Derivato acetilico. Per azione dell'anidride acetica sul nostro derivato etilico si dovrebbe arrivare ad un derivato della struttura seguente:

$$\begin{matrix} H \\ C_2H_3O.O \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ \\ C_{10}H_6 \end{matrix} > O .$$

Ora il composto di questa configurazione è già stato preparato per altra via e se ne conoscono le proprietà [1].

Gr. 1 di dinaftoxantidrolo etilico vengono scaldati a ricadere con 6 cc. di anidride acetica per un'ora. Alla soluzione fredda si aggiunge alquanta acqua; si separa un olio che dopo alcuni giorni si rapprende in una massa cristallina. Purificata dall'alcool e poi dal benzene si ottiene in aghi setacei gialli fondenti a 194°. Tanto l'analisi che le proprietà corrispondono alla formula data ed al composto già stato descritto.

Per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{23}H_{16}O_3$
C	81,55	81,17
H	4,64	4,70

Trasformazione nel derivato metilico. Il derivato etilico fondente a 149° fatto cristallizzare dall'alcool metilico subisce la sostituzione del radicale alcoolico e si trasforma nell'etere metilico (178°) che prima abbiamo descritto. È da notarsi che trattando questo con alcool etilico non abbiamo potuto analogamente ottenere la trasformazione inversa.

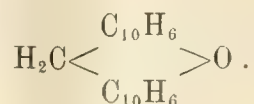
Azione dell'alcool etilico a caldo.

Questa prova ci ha fornito ancora una conferma per la costituzione da noi adottata dei composti sopra descritti e per la natura del sale ossonico che in primo luogo si forma.

Gr. 1 di sale ossonico si aggiungono a poco a poco a circa 50 cc. di alcool bollente: dopo aggiunto tutto il sale si fa bollire per circa mezz'ora. Il liquido diviene azzurro cupo mentre si deposita una massa in aghetti incolori. Si filtrano, si lavano con alcool e si fanno asciugare: gr. 0,8 di pro-

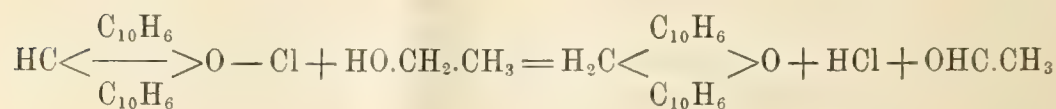
[1] Fosse, Bull. Soc. chim. [3], *27*, 506.

dotto greggio. Cristallizzato ripetutamente dal benzene si ha in splendidi aghi incolori fondenti a 203-204°. Corrispondono al di-naftoxantene:

$$H_2C<\begin{matrix}C_{10}H_6\\ \\C_{10}H_6\end{matrix}>O\,.$$

Analisi. Per cento:

	Trovato	Calcolato
C	89,45	89,36
H	4,86	4,96

La formazione di questo composto si può rappresentare collo schema:

$$HC<\begin{matrix}C_{10}H_6\\ \text{——}\\C_{10}H_6\end{matrix}>O-Cl+HO.CH_2.CH_3=H_2C<\begin{matrix}C_{10}H_6\\ \\C_{10}H_6\end{matrix}>O+HCl+OHC.CH_3$$

Essa avverrebbe in modo del tutto analogo a quello col quale, secondo Fosse [1], il bromuro di dinafto-xantidrolo, decomponendosi per azione dell'alcool, forma appunto il dinafto-xantene, un composto di proprietà esattamente corrispondenti al nostro.

L'alcool, di intenso colore azzurro, dal quale cristallizzò il composto, fu concentrato fino a piccolo volume e nel distillato fu, difatti, riscontrata la presenza di notevole quantità di aldeide acetica, riconosciuta sia all'odore che col reattivo di Schiff.

Agendo con alcool *a caldo* sul sale d'ossonio si forma dunque esclusivamente e con rendimento quasi teorico di-naftoxantene. Abbiamo visto che anche per azione dell'alcool *a freddo* si ha tenue quantità di questo composto, ma che la trasformazione procede prevalentemente nell'altro modo.

Picrato. Soluzioni benzeniche miste del derivato ora descritto e di acido picrico depongono un picrato in laminette giallo-rosse fondenti a 188°, che presentano tutti i caratteri del picrato di dinafto-xantene.

Altri esperimenti relativi all'aldeide β-ossinaftoica sono in corso di studio e su questi riferiremo in altra nota.

[1] Bull. Soc. chim. [3], *27*, 515.

Chimica agraria. — *Sull'Ampelosterina e sui suoi derivati* [1]. Nota di G. Sani, presentata dal Socio G. Koerner.

Tanto più numerosi saranno i dati che si avranno intorno alle fitosterine che si incontrano in natura, tanto più facile sarà giungere a stabilire le relazioni che legano queste sostanze che non è improbabile debbano fra loro differenziarsi, specie quando si estraggano da semi o da frutti di piante appartenenti a famiglie lontane, nella stessa guisa che vediamo variare in parte la natura o il rapporto dei gliceridi che accompagnano le fitosterine. Nell'olio dei vinaccioli, ad esempio, dal quale ho estratto la fitosterina il cui studio forma argomento della presente Nota, si contiene il gliceride dell'acido erucico, mentre altri grassi, estratti da altre piante, si differenziano e caratterizzano per altre sostanze ivi contenute.

Fu precisamente nel desiderio di portare un modesto contributo allo studio di queste interessanti sostanze, che ho intrapreso le mie ricerche sulla fitosterina dell'olio dei vinaccioli estraendola col procedimento indicato dal Bömer [2] da olio di vinaccioli ottenuto per pressione a caldo ed avente a 25° un indice di refrazione pari a 65°.

Ma come ho incontrato nella preparazione della fitosterina dell'olio di olivo, anche qui si ha insieme un'altra sostanza non saponificabile, di colore giallo ranciato, che si differenzia da quella che accompagna la fitosterina dell'olio di olivo per avere consistenza solida, rendendo così sommamente difficile la purificazione della fitosterina cercata, pel fatto di essere ambedue le sostanze solubili negli stessi solventi.

Ho dovuto, per riuscire nell'intento, fare ricorso alla cristallizzazione frazionata (se è permessa l'espressione), separando cioè le prime porzioni di sostanza depositantesi dal solvente ancora tiepido e lasciandolo poi cristallizzare completamente a freddo. Questa via lunga, che mi ha fatto perdere una notevole quantità di materiale, non poteva essere sostituita che dalla separazione meccanica delle sostanze cristallizzate insieme, rapprendendosi il materiale inquinante in sferule frammischiate intimamente coi cristalli della fitosterina, ma certo senza vantaggi.

La sostanza purificata per successive cristallizzazioni da alcool e da etere si presenta sotto forma di aggregati di pagliuzze con splendore setaceo, più

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica agraria del Regio Istituto Superiore Agrario di Perugia.

(2) A. Bömer, Zeit. für Untersuchung der Nahrungs und genussmittel 1901. vol. I, pag. 38.

o meno sviluppate a seconda della concentrazione delle soluzioni poste a cristallizzare; fonde a 129°-130°. Sciolta in cloroformio e trattata con $H^2 SO^4$ concentrato colle norme del Salkowscki, il cloroformio si colora prima in rosso ciliega e l'$H^2 SO^4$ in giallo, poi più scuro diventa il rosso del cloroformio per passare, per gradi, al violetto intenso, mentre l'acido solforico assume colorazione rossa con florescenza verde ed il cloroformio ha fluorescenza porporina.

La sostanza perde acqua quando viene scaldata già presso gli 80° come si rende evidente nella determinazione del punto di fusione. Una porzione di gr. 0,8544 scaldata in tubo Liebig a 80°-85°, in corrente d'aria secca fino a costanza di peso, perdette gr. 0,0406 di acqua; ora calcolando per una molecola di acqua di cristallizzazione, avrebbe dovuto perdere gr. 0,0396 di acqua.

La sostanza anidra venne sottoposta alla analisi elementare e fornì i seguenti risultati:

Da gr. 0,252 si ebbero gr. 0,7725 di CO^2 e gr. 0,2746 di H^2O per cui si ha

Trovato	Calcolato $C^{26} H^{43} OH$
C = 83,61 °/o	C = 83,87 °/o
H = 12,11 »	H = 12,36 »

Mi parve inutile il ripetere l'analisi elementare su la sostanza idrata, tanto più che cogli abituali metodi di essiccamento essa perde facilmente acqua di cristallizzazione e dovrebbe corrersi il pericolo di analizzare una sostanza secca all'aria, il che non è rigoroso.

Della sostanza venne determinato il potere rotatorio specifico sciogliendone gr. 2,487 in 25 cm³ di cloroformio a 15° ed osservando al polarimetro in tubo di 100 m/m di lunghezza, si ottenne una deviazione a sinistra uguale a — 3°,4' per cui si calcola:

$$(\alpha)\ D^{15^\circ} = -30^\circ{,}45'$$

il potere rotatorio specifico di questa fitosterina è, come si vede, inferiore a quello della colesterina ordinaria, mentre è maggiore del potere rotatorio specifico della fitosterina dell'olio d'olivo [1].

Benzoato. — Ho preparato il benzoato scaldando la sostanza anidra con una quantità di anidride benzoica un poco superiore al suo peso equimolecolare per 5 o 6 ore alla temperatura di 140°-145°. Purificai la massa fusa con cristallizzazioni da alcool ed etere ed ottenni un prodotto che allo stato di purezza si presenta sotto forma di cristalli brillanti, incolori, fondenti a 145°. Il prof. Artini mi comunica i risultati delle sue osservazioni che non

(1) Staz. Agr. Ital. 1902, vol. XXVV, fasc. IX.

poterono essere complete per la natura dei cristalli stessi, ma che non mancano però d'interesse per ciò che esso potè concludere; eccoli:

« La sostanza si presenta cristallizzata in squamette o lamelle rettangolari sottilissime, fragili, un po' flessibili, affatto disadatte ad uno studio cristallografico completo; ho variato il solvente senza riuscire ad ottenere di meglio.

« Probabilmente la sostanza è trimetrica:

$$a : b = 0{,}735 : 1$$
$$(110)\ (010) = 53^\circ\ 42'.$$

« I cristallini sono tabulari avendo }010{; le facettine di }110{ sono strettissime, ma nitide e abbastanza ben misurabili; agli altri due lati le laminette son terminate o da acute cuspidi allineate a denti di sega, o da facce di imperfetta sfaldatura. Le misure di queste facce di sfaldatura sulla }010{ non diedero alcun risultato costante ed attendibile.

« Una sfaldatura facile e perfetta si fa invece secondo }010{.

« Il piano degli assi ottici è sensibilmente parallelo a }010{; una bisettrice, che credo l'acuta, negativa, coincide, almeno per quanto si può rilevare, coll'asse [z]; perciò sulle laminette }010{ lo spigolo del prisma è direzione di massima elasticità ottica.

« Non essendo i cristalli terminati, ed essendo rese assai malagevoli le ricerche ottiche dalla estrema sottigliezza dei cristallini, è impossibile decidere se la sostanza sia veramente trimetrica, o monoclina pseudo-trimetrica.

« È esclusa ogni relazione col benzoato dalla colesterina ordinaria; non trovo alcuna analogia nemmeno col benzoato della fitosterina dell'olio d'oliva altra volta studiato: [1] ma i cristalli sono tanto imperfetti che dal loro studio, necessariamente incompleto, non si possono trarre conclusioni assolute ».

Certo è dunque che l'esame cristallografico permette di stabilire che non si tratta di una sostanza identica nè alla fitosterina dell'olio di olivo da me studiata, nè alla colesterina ordinaria.

Acetato. — Venne da me preparato facendo bollire la fitosterina anidra con anidride acetica, il prodotto dopo eliminazione dell'eccesso di anidride venne cristallizzato con alcool assoluto ottenendo, dopo ripetute cristallizzazioni, un materiale sotto forma di minutissimi aghi brillanti che da soluzioni diluite si ottengono abbastanza sviluppati, che si alterano già a 100° per fondere completamente a 105°-106°.

È mia intenzione di occuparmi prossimamente dello studio della sostanza che accompagna la fitosterina dell'olio dei vinaccioli, e di estendere ancora le ricerche su questo.

[1] Stazioni Agrarie, loco citato.

Paleontologia. — *Contributo allo studio del Trias superiore del Montenegro.* Nota di DOMENICO DEL CAMPANA, presentata dal Socio C. DE STEFANI.

Nell'estate del 1902 il dott. Martelli, recandosi in escursione geologica al Montenegro, raccolse nelle località di Monte Zijovo, Monte Kugni nella Kosticia, Vila Prasiza e Maia Linersit in territorio Albanese, il materiale paleontologico che ha fornito soggetto alla presente Nota.

Invitato dall'amico e collega ad illustrare i fossili da lui raccolti, ed ora noti per la prima volta, in quella località, ben volentieri accettai l'incarico.

Dirò in primo luogo, secondo le affermazioni di Martelli, che i calcari onde è costituita la Kosticia lungi dall'esser privi di fossili, contengono avanzi di *Megalodon*, talvolta così numerosi, da rendere la roccia una vera e propria lumachella; verso la cima del monte si ha anche il calcare con frammenti di Encrini e di Corallari.

I *Megalodon* si trovano al Monte Zijovo, a Vila, tra Maia, Vila ed Ibala, a Brac-i-Samarit con molta frequenza; ed è a deplorarsi che la fossilizzazione delle conchiglie sia avvenuta in modo da renderne difficile l'isolamento, poichè avremmo potuto riscontrare una fauna, se non molto numerosa, certo più ricca di quanto non sia apparsa.

Della Kosticia ho potuto esaminare queste forme:

Megalodon sp.

Encrinus sp. cfr. *Encrinus moniliformis* Mill.

Del Monte Zijovo le specie studiate sono le seguenti:

Megalodon Damesi Hoern. (Forma del Dachstein).

" *Gümbelii Stopp* (*Megalodon triqueter* Hoern. pars; forma del Dachstein).

Forma del Dachstein ritenuta dall'Hoernes intermedia tra il *Megalodon Damesi* Hoern. ed il *Megalodon Tofanae* Hoern.

Alla località di Vila appartiene una:

Hologira sp. cfr. *Hologira fastigiata* Stopp (forma del Trias d'Esino).

Finalmente della Maja Linersit, oltre a *Megalodon* sp., ho due forme di *Pecten* che non ho potuto avvicinare ad alcuna specie nota, data la loro cattiva conservazione.

Encrinus sp. cfr. *Encrinus moniliformis* Mill.

Il calcare che sostituisce la sommità del Monte Kugni fra la Kosticia ed il confine meridionale Albanese-Montenegrino, contiene mal conservati

numerosi avanzi di crinoidi, tra i quali se riusciamo a riconoscere frammenti più o meno grandi di peduncoli e resti di calici, difficile riesce per altro il darne una classificazione esatta, stante il grado di deficiente conservazione in cui si trovano.

Per questo appunto io non ho potuto riferire con certezza all'*Encrinus moniliformis* Mill. un tratto di peduncolo, il quale mostrava per altro affinità colla specie ricordata, specialmente per le sinuosità e corrispondenti rilievi che presentano le superficie di contatto degli entrochi.

Megalodon Damesi, Hoernes.

1880. Megalodus Damesi, Hoernes, *Materialen zu einer. Monographie der Gattung Megalodus*, pag. 33, tav. II, fig. 2; tav. III, fig. 1; tav. V, figg. 2 e 3; tav. VI, fig. 1; tav. VII, fig. 2, non tav. IV, fig. 1 (Kais. Ak. der Wiss. Wien).

Credo di dovere indicar così diversi esemplari i quali offrono notevole somiglianza colle forme giovanili della specie figurate dall' Hoernes.

A questi ho riunito pure un frammento di grosso esemplare, il quale sebbene ridotto ad una sola valva non ben conservata, mi è sembrato offrisse caratteri tali da non doverlo tener disgiunto dal *Megalodon Damesi* Hoern., sia per la conformazione della valva e della lunula, sia per i caratteri che presenta la cavità posteriore della conchiglia.

Il *Megalodon Damesi* Hoern. ha conchiglia ovale non troppo ingrossata, ornata da strie concentriche. A differenza di quanto si osserva in altre specie di *Megalodon*, le valve sono nella nostra presso che uguali; gli umboni si ricurvano sopra lo spazio occupato dalla lunula, sino a toccarsi; la depressione posteriore ha forma ovale allungata, e non si presenta troppo profonda; la lunula è semisferica e in generale non troppo estesa.

Uguali caratteri si riscontrano negli esemplari più sviluppati.

Tra le forme che offrono somiglianze facilmente apprezzabili colla nostra, è da notare specialmente il *Megalodon Cassianus* Hoern., che diversifica dal *Megalodon Damesi* Hoern. per avere una conchiglia più globosa, ed un'area cardinale più slargata.

Anche il *Megalodon Tofanae* Hoern. si avvicina alla specie descritta, ma la conchiglia è più globosa, la lunula marcatamente cordiforme, spesso assai larga e la depressione posteriore situata un po' più in basso, perchè nel *Megalodon Tofanae* Hoern. il contatto tra gli umboni delle valve si fa prima ed è forse più esteso.

Una terza forma pure vicina al *Megalodon Damesi* Hoern. e dall'Hoernes giustamente ritenuta come intermedia tra questa e il *Megalodon Tofanae* Hoern., diversifica dalla nostra più specialmente perchè gli umboni non si toccano affatto; circostanza la quale dà luogo anche ad una depressione posteriore diversa.

Gli esemplari di *Megalodon Damesi* Hoern. da me descritti, furono trovati a Zijovo presso la cima, nel fianco S. E. Le forme tipiche poi che servirono all' Hoernes per istituire la nuova specie, furono rinvenute nel Dachsteinkalk e nella valle di Travernanz presso Ampezzo.

Megalodon sp. intermedia tra il *Megalodon Damesi* Hoernes e il *Megalodon Tofanae* Hoernes.

1880. Zwischenformen zwischen Megalodus Damesi und Megalodus Tofanae, Hoernes, *Materialen*, pag. 34, tav. III, figg. 2, 5; tav. IV, fig. 2; tav. VI, fig. 2.

Questa forma fu già riconosciuta dall' Hoernes come intermedia tra il *Megalodon Damesi* Hoern., e il *Megalodon Tofanae* Hoern., perchè ricorda pei suoi caratteri, ora l'una, ora l'altra di queste due specie.

Dalle osservazioni che ho potuto fare non solo sull' unico e non molto ben conservato esemplare di Monte Zijovo (fianco S. W.) che avevo a disposizione, quanto sulle varie figure date dall' Hoernes, credo che la forma da lui descritta, costituisca invero una specie la quale non ostante le affinità che mostra colle due ricordate sopra, pure ne va tenuta distinta per più caratteri.

È da notare in primo luogo che mentre nei piccoli individui di *Megalodon Damesi* Hoern. gli umboni si toccano, nei più grossi invece, secondo le figure dell' Hoernes, vanno leggermente allontanandosi l' uno dall'altro.

Questo carattere si nota anche più accentuato nel *Megalodon* di cui ci occupiamo (cfr. specialmente a tav. VI la fig. 2, op. cit. in sinonimia), la cui depressione posteriore, sebbene ricordi da vicino quella del *Megalodon Damesi* Hoern., pure è più estesa in lunghezza per la diversa disposizione degli umboni.

Un carattere poi che distingue assai bene, a quanto mi sembra, le due forme in questione, si riscontra nella lunula. Se si osservano le figure di *Megalodon Damesi* date dall' Hoernes, si nota che la lunula si mantiene sempre circolare anche negli esemplari adulti; in una sola forma (fig. 16, tav. IV) la lunula è cordiforme, ma l' Hoernes dice trattarsi di un esemplare non tipico.

Resta ora a vedersi in quali relazioni si trovi il *Megalodon* che stiamo studiando, col *Megalodon Tofanae* Hoern.

In generale le forme attribuite dall' Hoernes a questa specie, hanno conchiglia più allungata, mentre nel *Megalodon* nostro tal carattere non si presenta così spiccato.

Non accenno alla diversa disposizione degli umboni nel *Megalodon Tofanae* Hoern., poichè, a quanto sembra, l' Hoernes non crede di doversi su ciò troppo basare nella classificazione.

Osservo peraltro che vi è nella parte anteriore della conchiglia una differenza di conformazione la quale tiene distinto assai bene il *Megalodon*

Tofanae Hoern. In questo, infatti, attorno alla lunula le valve hanno sempre un' incavatura, quasi come una seconda lunula in cui la prima è inclusa, e che talvolta è meno appariscente, tal'altra invece, cioè negli esemplari più sviluppati, si mostra assai estesa e ben visibile.

Questo carattere non si osserva nella forma intermedia dell' Hoernes, come lo mostrano chiaramente anche i profili delle valve dati da questo autore e da me citati in sinonimia.

Megalodon Gümbelii, Stopp.

1862. *Megalodon triqueter* Gümb. Gümbel. Die Dachsteinbivalve (*Megalodon triqueter*) und ihre Alpinen Verwandten, pag. 362, pars. tav. I, II, III, figg. 1-3 (Kais. Ak. d. Wiss. Wien, Bd. XLV).

1860-65 » *Gumbelii*-Stoppani-Appendice sur les grandes bivalves cardi-formes aux limites supérieures et inférieures de la zone à *Avicula contorta* (Pal. Lombarde), pag. 252, tavv. 56-57.

1880 » » Hoernes-*Materialen*, pag. 17.

Specie rappresentata da un solo esemplare di piccole dimensioni ridotto ad un modello interno, proveniente dal fianco S. E. del Monte Zijovo.

Secondo il parere dell' Hoernes ([1]), le forme descritte dallo Stoppani sotto il nome nuovo di *Megalodon Gümbelii* comprendono altresì forme riferibili al *Megalodon complanatus* Gümbel, che lo Stoppani ritenne come semplice varietà della specie istituita da lui, contrariamente all' Hoernes il quale la considera come ben distinta.

Dall'altro lato, secondo l' Hoernes, vanno riferite al *Megalodon Gümbelii* Stopp. varie delle forme descritte dal Gümbel come appartenenti al *Megalodon triqueter* Wulf.

Dopo aver paragonato il mio esemplare colle figure di *Megalodon Gümbelii* Stopp., date dallo Stoppani (op. cit., cfr. specialmente la fig. 9 a tav. 56), e colle altre di *Megalodon triqueter* Gümb., date dal Gümbel, e che l'Hoernes vuole riferite alla prima delle due specie ora citate, ho dovuto riconoscere esser giusto il parere dell' Hoernes ed ho senz'altro ascritto il mio esemplare al *Megalodon Gümbelii* Stopp.

Quanto alla distinzione fatta dall' Hoernes del *Megalodon complanatus* Gümb. dal *Megalodon Gümbelii* Stopp., se si deve giudicare dalle figure date dai rispettivi autori e tener conto della variabilità di tipo che il *Megalodon Gümbelii* Stopp. può presentare, non mi sembrerebbe che tra le due forme le differenze fossero tali da dar loro un valore assolutamente specifico, ma soltanto di varietà. Se il confronto diretto dei diversi esemplari avvalorasse tale ipotesi, dovrebbesi, secondo me, dare alla presente specie il nome più antico di *Megalodon complanatus* Gümb.

([1]) Op. cit. in sinonimia, pag. 13, tav. I, fig. 8.

Megalodon sp.

Pongo sotto questa indicazione varie sezioni di conchiglie che si riscontrano nei calcari di Vila, Maja Linersit, Monte Zijovo, Monte Kugni Kostici e Brac-i-Samarit.

Le dimensioni di questi esemplari sono variate, e dalla diversità di forma sembrerebbe che si avessero con probabilità anche delle specie diverse a quelle già viste.

In alcuni casi le dimensioni sono piuttosto sviluppate; una sezione di valva, comprendente pure l'umbone, ha un diametro approssimativo di cm. 16 ed offre una certa analogia, specialmente per la conformazione dell'umbone, col *Megalodon Seccoi* Par. del Trias superiore del Bassanese [1]. Lo stato di conservazione e il modo con cui l'esemplare si è fossilizzato, come mi hanno impedito di isolarlo, così non mi hanno permesso di fare minuziose indagini sulla specie cui potesse essere riferibile.

Il dott. Martelli mi assicura di aver trovato nei calcari triassici della Kostiza, presso Brac-i Samarit, sezioni di *Megalodon* anche maggiori di quella da me esaminata.

Pecten sp.

Mi limito ad indicare così alcune impronte di *Pecten* trovate nel calcare a *Megalodon* presso la cima della Maja Linersit ad occidente. Nessun particolare della forma delle valve o delle orecchiette resta visibile; si nota però che gli ornamenti consistevano in coste nettamente scolpite e a quanto sembra regolarmente distribuite tra loro, con sezione rettangolare. Alcune coste sembrano percorse nel senso della lunghezza da un piccolo solco mediano, carattere dovuto con probabilità allo stato di conservazione dell'impronte, le quali non si presentano suscettibili d'essere ravvicinate ad alcuna delle specie note.

Pecten sp.

Impronta di valva meno bene conservata della precedente, e come questa ritrovata nel calcare a *Megalodon* della Maja Linersit.

Le coste sembra fossero piuttosto sottili, uniformemente distribuite, alternate con spazi più larghi di esse.

Nessun altro carattere può notarsi nell'esemplare di cui parlo, che per l'imperfetta conservazione non può riunirsi ad alcuna delle specie note.

Hologyra sp. cfr. *Hologyra fastigiata*, Stopp.

L'esemplare che qui considero fu raccolto sotto Vila a S. O. ed è ridotto al solo modello interno della conchiglia. Per le somiglianze che mostra

[1] Parona, *Contributo allo studio dei Megalodonti* (Atti della Società Italiana di Scienze Naturali, vol. XXX, pag. 5, tav. I, II, III). Milano 1888.

colla *Hologyra fastigiata* Stopp., ho creduto di doverlo avvicinare a quella specie, al pari della quale ha gli anfratti rapidamente accresciuti e tali da dare alla conchiglia quasi la stessa forma globosa.

Confrontando però le due specie e tenendo conto che nel mio esemplare manca il guscio, mi sembra che questo, quando si trovava al completo, dovesse avere i giri della spira maggiormente convessi, e quindi conchiglia più decisamente mammillare che la *Hologyra fastigiata* Stopp.

Dell'apertura boccale nessun confronto posso istituire perchè nel mio individuo questa è completamente invisibile a cagione del cattivo stato di conservazione; invece ho notato che il ripiegamento esterno del callo, è nell'esemplare del Montenegro più sviluppato che nella forma studiata dallo Stoppani.

L'autore citato porta da 4 a 5 il numero dei giri che costituiscono la sua specie; nell'individuo che ho sott'occhio ne ho potuti contare fino a 4, però paiono meno ricoperti gli uni dagli altri, e la spira sembra un poco più alta di quella della *Hologyra fastigiata* Stopp. Non bisogna per altro trascurar di notare che nell'individuo di cui parlo manca, come già ho avvertito, il guscio, circostanza questa che può far variare notevolmente la forma generale della conchiglia, e che mi ha convinto a ravvicinare soltanto il mio esemplare alla specie dello Stoppani senza venire ad una classificazione decisiva [1].

Anche il Böhm, descrive e figura tra i Gasteropodi della Marmolata una forma da lui ascritta alla specie dello Stoppani; avendovi confrontato per altro l'esemplare del Montenegro, ci sembra che esso si avvicini a quella forma anche meno che a quelle tipiche figurate dallo Stoppani. Le stesse figure del resto date da questi due autori non sembra concordino tra di loro troppo esattamente [2].

Zoologia. — *Il cranio dei Teleostei in rapporto al loro genere di vita.* Nota di FELICE SUPINO, presentata dal Socio B. GRASSI.

Fisiologia. — *Ricerche sulla riproduzione dei Flagellati. II. Processo di divisione delle Triconinfe e forme affini.* Nota preliminare della dott.^sa ANNA FOÀ, presentata dal Socio GRASSI.

Le due Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

(1) Cfr. Stoppani *Studi Geologici e Paleontologici sulla Lombardia*, pag. 360, Milano, Turati, 1857; *Les pétrifications d'Ésino*, pag. 48, tav. 11, figg. 11-16, Milano, Bernardoni, 1858-60.

(2) Böhm, *Die Gastropoden des Marmolatakalkes*, pag. 250. tav. XV, fig. 1 (Palaeontographica, Beiträge zur Naturgeschichte der Vorzeit, Zweiundvierzigster Band, Stuttgart, 1895).

Parassitologia. — *Sopra la particolare localizzazione di una colonia batterica nel tubo digerente della larva della mosca olearia.* Nota di L. PETRI, presentata dal Corrispondente G. CUBONI.

Invitato dal prof. G. Cuboni a compiere qualche ricerca relativamente all'eventuale presenza di parassiti, sia animali che vegetali, nel corpo della larva della mosca olearia, sono giunto a un primo risultato che riguarda una particolarità biologica per quanto mi consta non ancora notata, e quindi meritevole di un cenno illustrativo anche perchè il problema della scelta dei mezzi distruttivi dell'insetto in questione è oggi più che mai strettamente collegato alla conoscenza della sua biologia.

Isolando per mezzo della dissezione il tubo digerente di una larva di *Dacus Oleae*, sono visibilissime anche a occhio nudo quattro grandi sacche sferoidali di circa $\frac{1}{4}$ di mm., di un color bianco opalescente, le quali sono poste al principio della regione anteriore del mesenteron. Questi ciechi gastrici a piccolo ingrandimento appariscono quasi opachi, completamente ripieni di una sostanza finamente granulare che per trasparenza è di un color fuligineo chiaro. Quando si produca una pressione sopra le quattro tasche, il contenuto di queste si versa nel mesenteron e mostrasi circondato da una membrana anista.

Esaminando a forte ingrandimento la sostanza granulare è facile persuadersi che si tratta di una colonia di batteri, colonia suddivisa nelle quattro tasche e che presentandosi del tutto uniforme è da ritenersi probabilmente costituita dallo sviluppo di una sola specie.

Questi batteri riempiono completamente i ciechi proventricolari, i quali non presentano traccia alcuna di sostanze ingerite. La presenza di questi microorganismi è stata da me constatata in larve di tutte le età e provenienti da olive di località diverse distanti fra loro, cosicchè questo fatto può ritenersi come generale per la larva della mosca olearia, avuto anche riguardo ai caratteri così ben definiti e costanti coi quali si presenta.

Col cessare del periodo larvale i batteri vengono espulsi nell'intestino e da questo all'esterno. Se questa espulsione avvenga in modo del tutto completo è difficilissimo se non impossibile poter constatare con sicurezza; è certo che per quante ninfe io abbia esaminato, non mi è riuscito di scuoprire fra i prodotti dei processi interni della ninfosi alcuna traccia di batteri.

I tentativi per isolare il bacterio in questione e per coltivarlo su mezzi artificiali sono ancora al loro inizio, come pure le altre ricerche per determinare il significato e l'importanza biologica del fatto ora segnalato.

Adunanza dell'Associazione internazionale delle Accademie tenutasi a Londra nel maggio 1904.

Il Socio G. Ciamician incaricato dalla Presidenza dell'Accademia di rappresentare in unione al Socio U. Balzani, i Lincei all'Assemblea dell'Associazione internazionale delle Accademie tenutasi a Londra nello scorso maggio, riferisce intorno ai lavori compiuti.

L'Associazione internazionale delle Accademie ha tenuto quest'anno la sua seconda assemblea generale in Londra dal 25 al 27 maggio. L'onore di rappresentare l'Accademia dei Lincei a questa Assemblea è toccato per vostra benevola delegazione al Socio conte dottor Ugo Balzani per la Classe di scienze morali, ed a me per la Classe di scienze fisiche. Compio il dovere di riferire all'Accademia intorno ai risultati della riunione di Londra per la parte relativa alle scienze fisiche.

Adunatasi a sezioni riunite nelle sale della Royal Society a Burlington House, i Delegati procedettero alla costituzione della Presidenza nominando a Presidente Sir Michael Foster; a Vicepresidente Lord Reay; a Segretari i delegati Krumbacher, de Lapparent, Waller; a Presidenti d'onore i delegati Diels, Darboux, Bakhuyzen ed il nostro collega Balzani.

Si presero quindi, sempre in assemblea generale, le seguenti deliberazioni:

1. Modificazione allo Statuto dell'Associazione, fissando che d'ora innanzi il Presidente dell'Assemblea sarà nominato dall'Accademia Direttrice, e così il Vicepresidente il quale dovrà appartenere all'altra sezione. Nel caso che l'Accademia Direttrice abbia una sola sezione, l'Associazione confiderà la nomina del Vicepresidente ad un'altra Accademia.

2. Espressione della massima che siccome l'iniziativa di ogni nuova organizzazione internazionale, da mantenersi con sovvenzioni dei diversi Stati, richiede di essere esaminata accuratamente per quanto si riferisce al suo scopo e alla sua importanza, è desiderabile che le proposte tendenti a stabilire siffatte organizzazioni siano sottoposte alla Associazione internazionale delle Accademie prima di ogni atto definitivo.

3. Riconoscimento da parte dell'Assemblea della grande importanza del Catalogo internazionale della letteratura scientifica, e dell'interesse di aiutarne l'opera col farlo conoscere, e col contribuire a completarlo invitando le varie Accademie a compilare gl'indici delle loro memorie scientifiche, man mano che si pubblicano, secondo il sistema adottato dalla Società Reale di Londra. E qui giova mettere in rilievo la notizia, data da uno dei delegati inglesi, l'onorevole Bryce, il quale annunziò che l'Accademia Britannica si

prepara a intraprendere la pubblicazione di un catalogo simile per la filologia ed altri rami del sapere all'infuori delle scienze naturali.

4. Preghiera alla Associazione di rinnovare l'incarico dato alla Accademia delle scienze e a quella di scienze morali e politiche di Parigi, e alla Accademia delle scienze di Berlino, di preparare una edizione delle opere di Leibniz, e di invitare le stesse Accademie a compiere in tempo per esser presentato alla futura Assemblea della Associazione nel 1907, un catalogo critico dei manoscritti di Leibniz di cui il materiale è già raccolto.

Finalmente l'Assemblea generale proclamò Vienna a sede della futura riunione, l'Accademia imperiale di Vienna divenendo perciò Accademia Direttrice per il prossimo triennio.

La sezione di scienze fisiche si riunì il 26 maggio sotto la presidenza del prof. sir Michael Foster. La discussione intorno ai diversi argomenti, che si trovavano all'ordine del giorno condusse alle seguenti deliberazioni:

1. Si raccomanda alle diverse Accademie, che fanno parte dell'Associazione internazionale, di proporre ai rispettivi Governi la creazione di istituti speciali per lo studio del sistema nervoso centrale o di speciali sezioni in istituti già esistenti, là dove una simile organizzazione non fosse già in vigore. Il Comitato centrale per lo studio dell'anatomia del cervello ha facoltà di aggregarsi altri membri nel modo indicato nella relazione della Commissione speciale per lo studio del cervello.

2. Si nominerà una Commissione speciale per avvisare al modo migliore di mettere in accordo con le vedute dell'Associazione internazionale delle Accademie, le già esistenti istituzioni relative allo studio dei fenomeni sismici.

3. L'Associazione delle Accademie, vista la comunicazione indirizzatale dal Congresso internazionale di geologia tenutosi a Vienna nel 1903, delibera di sollecitare l'intervento dell'Associazione geologica internazionale, perchè questa promuova un lavoro collettivo di tutti i paesi civili per lo studio dei seguenti problemi:

Determinazione esatta di livelli in regioni montuose soggette a terremoti allo scopo di stabilire se esse subiscono dei sollevamenti o degli avvallamenti.

Eseguire misure sulla gravità nell'intento di chiarire la questione intorno alla distribuzione della massa nell'interno della terra ed alla rigidità della crosta terrestre, in quanto queste misure possono interessare la geologia.

4. L'Associazione nominerà una Commissione incaricata di preparare un piano di ricerche sull'elettricità atmosferica e di organizzare possibilmente questo lavoro internazionale per la durata di due anni.

5. L'Associazione nominerà una Commissione speciale per studiare quali sieno i metodi più adatti per fare delle osservazioni magnetiche in alto mare, allo scopo di eseguire un rilievo magnetico lungo un circolo parallelo di latitudine.

6. L'Associazione stabilisce che venga accettata la relazione della Società Reale di Londra riguardante la misura dell'arco affricano sul 30mo meridiano, raccomandando un'azione diplomatica per estendere all'Egitto l'arco di Struve e sperando che il Governo tedesco estenderà la misura dell'arco lungo il lago di Tanganjika.

7. Si passa poi alla nomina delle seguenti commissioni.

Per l'istituto Marey:

Lippmann, Lévy, Amagat, Richet, Einthoven, Grützner, Langendorff, Schenck e Athanasiu.

Per la suddetta Commissione sismologica, vengono nominati:

Schuster (Presidente), Helmert, de Lapparent, Mojsisovics, Agamennone, Karpinski e Mendenhall.

Per lo studio dei fenomeni elettrici dell'atmosfera:

Franz Exner (Presidente), Arrhenius, Ebert, Mascart, Riecke, Righi e Schuster.

In fine per le misure magnetiche lungo un circolo parallelo:

Von Bezold (Presidente), Kelvin, Mascart, Paulsen, Rykačev, Bauer, Liznar, Palazzo, Sir Arthur Rücker, Wieckert.

Ciascuna delle Commissioni ha facoltà di aggregarsi altri membri, che però non hanno diritto di voto, ed inoltre di provvedere alle eventuali vacanze che avessero a verificarsi, salvo l'approvazione dell'Associazione internazionale delle Accademie.

Tutte queste deliberazioni vennero approvate dall'assemblea generale, che si riunì una seconda volta il 27 maggio ed alla quale parteciparono tutti i delegati.

RELAZIONI DI COMMISSIONI

Nella seduta del 20 novembre 1904, venne letta dal Corrispondente E. Millosevich, a nome anche del Corrispondente A. Riccò, una Relazione sulla Memoria del dott. A. Bemporad, avente per titolo: *L'assorbimento selettivo dell'atmosfera terrestre sulla luce degli astri*; la Relazione concludeva col proporre l'inserzione di questo lavoro negli Atti accademici.

Le conclusioni della Commissione esaminatrice, poste ai voti dal Presidente, furono approvate dalla Classe, salvo le consuete riserve.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario Cerruti presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle del Socio straniero G. Darboux, della Società di scienze na-

turali di Budapest, e facendo particolare menzione della prima parte della *Raccolta di opere matematiche* del defunto Socio straniero L. Fuchs, edite per cura di R. Fuchs e L. Schlesinger.

CORRISPONDENZA

Il Socio Pirotta dà alcune notizie sul Congresso internazionale di Botanica, che si terrà a Vienna nel giugno del prossimo anno, rilevando come in detto Congresso verrà trattata la importantissima questione della unificazione della nomenclatura, sia dal punto di vista scientifico, sia da quello dei rapporti internazionali.

Il Segretario Cerruti dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti.

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

La R. Accademia delle scienze di Lisbona; la Società Reale di Londra; la Società geologica di Sydney; il Museo di storia naturale di Amburgo; le Società zoologiche di Amsterdam e di Tokyo; la Società geografica del Cairo; l'Istituto Smithsoniano di Washington; l'Osservatorio di San Fernando.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 4 dicembre 1904.

Darwin G. H. — A Tengerjárás és Rokontünemények Naprendszerünkben. (Természeit. Könyv.-Vállalat. A M. Tud. Akad. segit. kiadja a K. M. Termes. Tars. LXXIII: ford. Radó-Lorànd). Budapest, 1904. 8°.

Fuchs L. — Gesammelte mathematische Werke, herausg. von R. Fuchs und L. Schlesinger. Erster Band: Abhandlungen (1858-1875). Berlin, 1904. 4°.

György A. — Vándor-utam Azsia szivébe. (Termeszet. könyvkiadó Vállalat. A M. Tud. Akad. segit. kiadja a K. M. Termész. Társulat LXXII). Budapest, 1909. 8°.

János W. — Magyarország virágos növényei. Budapest, 1903. 4°.

Memoirs of the College of Science and Engineering, Kyōto Imperial University: vol. I, n° 1. Kiōto, 1903. 8°.

Meyer (Dr.). — Die Behandlung der Tuberkulose (und andere Erkrankungen) der Lunge, vom Darm aus. (Sonderabdruck aus « Therapeutische Monatshefte » 1904, Nov.). Berlin, 1904. 8°.

Pascal E. — Sulle condizioni invariantive perchè due binarie abbiano più

fattori lineari comuni (Dai « Rend. del R. Ist. Lomb. di sc. e lett. Ser. II, vol. XXXVII). Milano, 1904. 8°.

Publication der Norwegischen Commission der Europ. Gradmessung, Geodätische Arbeiten. Heft V. Christiania, 1887. 4°.

Report (Annual) of the Director of the National Bureau of Standards for the fiscal year ended June 30, 1903. Washington, 1903. 4°.

Stok (*J. P. v. d.*). — Analyse des mouvements périodiques et apériodiques du niveau de la mer. (Études des Phénomènes de marée sur les Côtes Néerland. — Kom. Nederl. Meteor. Inst. n° 80. Utrecht, 1904. 8°.

Zoltán S. — A Magyar Allattani Irodalom Ismertetése, III. 1891-1900. Budapest, 1903. 8°.

Boletin extraordinario del Consejo Superior da Salubridad. Testo en español, frances e ingles (N° 7 e N° 8). Mexico, 1904, 8°.

Darboux G. — Étude sur le dévéloppement des méthodes géométriques. Paris, 1904. 8°.

V. C.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 18 dicembre 1904.

F. D'Ovidio, Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Geologia. — *Su alcuni terreni eocenici della Dalmazia.* Nota del Socio Carlo De Stefani.

La fauna nummulitica dell'Appennino settentrionale in Italia, quantunque attissima a dar la chiave dell'età dei nostri terreni eocenici, fu sempre assai trascurata. Lo stesso può dirsi delle faune nummulitiche eoceniche del versante adriatico orientale, quantunque ivi si tratti sovente di faune numerosissime e ben conservate. Si può dire che i primi studî sopra faune eoceniche complete e raccolte sul luogo nella parte continentale, escludendo l'Istria, sieno stati quelli del Frauscher sulla fauna di Bribir in Croazia, del Martelli sulle Nummuliti di Spalato raccolte in massima parte da me prima che cominciasse il rilevamento da parte dell'Istituto geologico di Vienna, e sulle Nummuliti di Metkovich, e quelli del Dainelli sulle faune di Promina e dei Ponti di Bribir in Dalmazia.

Due valenti giovani, che hanno avviato il rilevamento geologico in Dalmazia, i signori Kerner e Schubert, con un metodo molto usato fra i pertinenti all'Istituto geologico austriaco, ma che è desiderabile non sia trapiantato fuori, hanno vivamente criticato l'opera del loro predecessore dott. Martelli, non sostanzialmente dal punto di vista paleontologico, ma soltanto perchè non si è occupato minutamente della stratigrafia di quei luoghi e non l'ha interpretata nel modo voluto dai signori Kerner e Schubert.

Il Martelli si occupò solo della situazione precisa degli abbondanti e belli materiali da lui raccolti e determinò la possibile posizione cronologica delle sole faune raccolte e dei luoghi relativi secondo i criterî generali noti, supponendo, ad esempio, più recenti gli strati nei quali apparisce la coppia di *Nummulites complanata* e *Tchihatcheffi*. Bensì può darsi, anzi io lo credo fermamente, come ne esprime dubbio il Kerner, che la presenza di quella coppia in certi strati e non in altri sia legata a differenze talassografiche e non sempre cronologiche. Tolto questo, le osservazioni di Kerner e Schubert non variano la situazione dei due capisaldi stratigrafici che sono i terreni eocenici antichi del monte Marian e la Creta di Clissa.

Il Martelli non ha interloquito più oltre nella questione stratigrafica, ma avrebbe potuto soggiungere i dubbî miei, che in parte sembrano condivisi dagli stessi proponitori della questione, che cioè l'interpretazione stratigrafica dei due geologi austriaci, salvo in quanto riguardi i due capisaldi predetti, non sia ben sicura. Essi prendono a punto di partenza assoluto la serie degli strati quale fu stabilita da tempo per la parte settentrionale del littorale; prendono cioè un punto di partenza litologico piuttosto che paleontologico, e dove vedono ripetersi strati di un determinato tipo litologico, dove vedono inversioni e contorsioni, ivi scorgono il ripetersi di anticlinali e di sinclinali, aggiungendo ripetute faglie ed interruzioni là dove manchi alcuna delle presupposte zone intermedie. Così fra il monte Marian e Clissa essi suppongono l'esistenza di quattro anticlinali o pieghe convesse, e chiamano *Klippen* i banchi di calcare compatto che a più riprese si incontrano.

Ma in regioni sufficientemente turbate come queste, le inversioni negli strati non possono considerarsi quali prove dell'esistenza di sinclinali e di anticlinali, a meno che di questi si osservi la reale esistenza, ciò che essi non accennano, nè a me pure fu dato vedere. Quanto alla serie litologica degli strati che essi prendono a fondamento delle loro conclusioni, io non la credo esatta.

Per gran tratto del littorale, da nord fin quasi alle bocche di Cattaro, la zona inferiore dell'Eocene è abbastanza uniformemente rappresentata da calcari marnosi a *Miliolinae, Peneroplis, Alveolinae*, o, come dice Schubert, da calcari ad *Imperforate*. Le formazioni eoceniche successive, come nella penisola italiana, sono influenzate dalla esistenza di rocce emerse cristalline nella regione delle Alpi. Le roccie eoceniche che ne derivarono in ambedue le penisole, italica e balcanica, furono di origine meccanica per gran tratto verso sud come il *Macigno* o *Masegno* ed il *galestro* o *tassello*. *Masegno* e *tassello* si trovano sopra l'Eocene inferiore da nord dell'Istria fino a Novi in Croazia e nelle isole del Quarnero. Qua e là alternano calcari o brecciole nummulitiche, quali nell'Istria diconsi *granito* e nei dintorni di Firenze *granitello*. In tali terreni trovansi le faune di San Giovanni Ilarione e di Roncà. Nel Quarnero, come nel versante opposto in Toscana, le *Alveolinae* seguitano nelle arenarie fin negli strati superiori.

A mezzogiorno delle formazioni arenacee, come in Italia, predominano nell'Eocene formazioni argillose finissime di mare più profondo, insieme a calcari, ovvero calcari soli. Presso i littorali ed i bassi fondi, non più costituiti da rocce cristalline, formavansi brecce e conglomerati calcarei, come specialmente fra Zara e Scardona e meno più a sud.

Marne, calcari marnosi, calcari compatti, con qualche arenaria e conglomerati alternano replicatamente; nè le sezioni osservate in un luogo possono servire di campione per altri luoghi. Oltre le Nummuliti diffuse ovunque e talora predominanti, o sole, sono per tutto, da nord almeno fino a Spalato, e dentro terra, dove le rocce non sieno tutte calcaree, faune abbondanti e svariate, salmastre, littorali, delle laminarie, coralligene, di mare profondo. In varî casi esse sono equivalenti e quasi contemporanee fra loro piuttosto che successive.

Nella successione delle *Alveolinae, Nummulites, Orbitoides* può stabilirsi una certa serie; pure varie specie sembrano connesse con certe forme litologiche piuttosto che con altre. L'*Orbitoides ephippium* abbondante nelle marne non la trovai altrove; certe specie si trovano anche negli strati salmastri del tipo di Roncá; ma altre vi mancano sempre.

Le *Nummulites complanata* e *Tchihatcheffi* preferiscono le zone calcaree. Ora la successione degli strati fra Clissa e monte Marian supposta da Kerner e Schubert non suffragata da basi paleontologiche, nè da una vista diretta di sinclinali ed anticlinali, ha precipuamente basi litologiche, ed io credo si tratti in tutto od in massima parte di semplici alternanze di *facies*. Potranno recare molto aiuto gli studî paleontologici più accurati delle ricche faune di quelle regioni.

Lo Stache ha studiato l'Eocene inferiore dell'Istria. L'Oppenheim ha tentato uno studio comprensivo di quelle faune con scarsi materiali raccolti da altri; Frauscher studiò i fossili di Bribir in Croazia; Martelli quelli di Spalato e di Metkovich; Dainelli quelli d'Ostroviza e dei Ponti di Bribir in Dalmazia.

Questi fossili appartengono all'Eocene medio, al piano di San Giovanni Ilarione nel Vicentino, talora con *facies* di Roncà. Quelli d'Ostroviza e dei Ponti di Bribir sono compresi fra arenarie ad *Alveolinae* alla base e marne ad *Orthophragmina ephippium, O. papyracea, O. aspera, O. dalmatina* Martelli, *Nummulites perforata* in alto. Queste marne sono da alcuni attribuite già all'Eocene superiore, ma credo appartengano ancora al medio; d'altra parte le stesse *Orthophragminae* altrove si raccolgono anche alla base dell'Eocene medio. Arenarie ad *Alveolinae* alternano ancora alla base degli strati fossiliferi dell'Eocene medio nel detto luogo e questi contengono diffusi qua e là la coppia di *Nummulites perforata* e *Lucasana* con *Assilina exponens* ed *A. mammillata*.

Nella regione più meridionale, come in Italia, così nella Dalmazia, nell'Er-

zegovina, nel Montenegro, nell'Albania, in Grecia e nelle isole adriatiche e ionie prospicenti, le marne dell'Eocene inferiore e medio vanno diventando sempre più calcaree; queste e le arenarie vanno poi sempre più diminuendo fino a cessare talora completamente per dar luogo a calcari per lo più semicristallini, a volte con lenti di selce e solamente, o quasi, contenenti *Nummulites*, *Assilinae*, *Orbitoides*.

Non fu ancora determinato paleontologicamente con precisione quale parte degli strati nummulitici della Dalmazia centrale e del littorale più a settentrione appartenga all'Eocene superiore. Nelle marne di Banjevac il Schubert trovò la *Clavulina Szaboi* Hantk., ed altre foraminifere comuni con le marne di Ofen; anche le marne di Dabriča in Erzegovina, secondo Oppenheim, appartengono allo stesso livello. Nella Dalmazia a sud delle Bocche, nella Erzegovina, in Montenegro, nell'Albania la parte superiore dell'Eocene è formata di scarse arenarie, calcari marnosi, calcari screziati, argille schistose che a sud contengono sovente peridotiti e diabasi. È merito dell'infaticabile dott. Martelli aver dimostrato i rapporti di queste roccie con le formazioni serpentinose dell'Appennino settentrionale. In quelle regioni orientali la evidente natura dei terreni sottogiacenti persuade più sollecitamente che in Italia della loro appartenenza all'Eocene superiore, che è il vero piano Liguriano del Mayer non confondibile, come Oppenheim ed altri geologi credono, con l'Oligocene.

Sorse questione fra il Dainelli e l'Oppenheim sull'età dei terreni di monte Promina in Dalmazia. Il primo ne studiò una abbondante fauna, raccolta o vista in molta parte sui luoghi anche da me; il secondo ne esaminò pochi esemplari da lui non raccolti. Può darsi che fra i materiali avuti da altri sia scivolato qualche elemento eterogeneo tanto pel Dainelli quanto per l'Oppenheim; ma fondato sui materiali di gran lunga più abbondanti e sui più sicuri, il Dainelli attribuì quei terreni a parte dell'Oligocene, al Tongriano; nè in verità, considerando i rapporti strettissimi ch'essi hanno col Tongriano piuttosto littorale della Liguria, si può arrivare a conclusione diversa. Oppenheim invece li attribuisce al *Priaboniano*, piano che Munier — Chalmas e De Lapparent ricavarono da Priabona nel Vicentino e che Oppenheim intenderebbe essere quasi un passaggio dall'Eocene alla parte inferiore dell'Oligocene, ed equivalente al vecchio piano *Liguriano* del Mayer. L'Oppenheim non mette nel *Priaboniano* l'Oligocene della Liguria ed i terreni affini perchè son sovrapposti al tipico *Liguriano* che egli ingiustamente crede già Oligocenico, e perchè que' terreni hanno una fauna più littorale dell'Oligocene vicentino; nè l'Oppenheim sembra ancora appieno persuaso delle enormi differenze di faune che sono fra terreni contemporanei secondo le profondità oceaniche nelle quali si originarono.

Ora se gli strati di Promina si vogliano paragonare all'Oligocene Tongriano di Lavarda, Castelgomberto, Sangonini, nel Vicentino, siamo nel vero,

e tale infatti è la classificazione proposta dal Dainelli: se poi li vogliamo appellare *Priaboniani* lasciando adito ad una possibile confusione con l'Eocene di Priabona col quale non hanno pur un fossile a comune, in tal caso diamo origine a quella confusione che val meglio evitare.

Le argille marnose più alte di monte Promina nelle quali io raccolsi sul posto varî fossili, appartengono certamente ad un Oligocene non antico. I geologi che rilevano la Dalmazia equiparano agli strati di Promina le marne di molte regioni vicine; però essi si fondano soltanto sopra analogie litologiche, mentre la massima parte almeno di quelle marne è certamente più antica di Promina e può appartenere veramente all'Eocene superiore; ma in parte quelle a *Nummulites perforata* e *Lucasana*, p. e. quelli di Lišane, certo anche al medio.

Biologia. — *Ricerche preliminari dirette a precisare le cause del gozzo e del cretinismo endemici* (¹). Quarta Nota del Socio B. Grassi e del dott. L. Munaron.

Abbiamo continuato le nostre ricerche e i risultati ottenuti, benchè ci dimostrino che la meta è ancora lontana, c'incoraggiano a proseguire e ci sembrano meritevoli di essere segnalati.

Durante l'estate e l'autunno scorso abbiamo intrapreso un esperimento che ci sembrava necessario per quanto lungo e costoso.

Questo esperimento fu fatto in Ardenno nella bassa Valtellina, località dove il gozzo è diffusissimo e non fanno difetto i cretini e i sordo-muti.

In un cortile annesso alla casa del sig. Cesare Visconti Venosta (²), abbiamo collocato i cani di cui parleremo, in due gabbie di ferro col tetto di zinco a piovente e sporgente, lunghe circa m. 2,25, larghe circa 80 cm. e alte circa 80 cm., il fondo era coperto di lamiera di ferro, mobile. Un diaframma pure in ferro permetteva di dividere la gabbia in due metà, facilitando così la pulizia senza pericolo che i cani uscissero. Ogni metà era provvista di uno sportello mobile di ferro. Queste gabbie stavano sollevate dal suolo per mezzo di sostegni di legno alti circa 88 cm. (Vedi la figura).

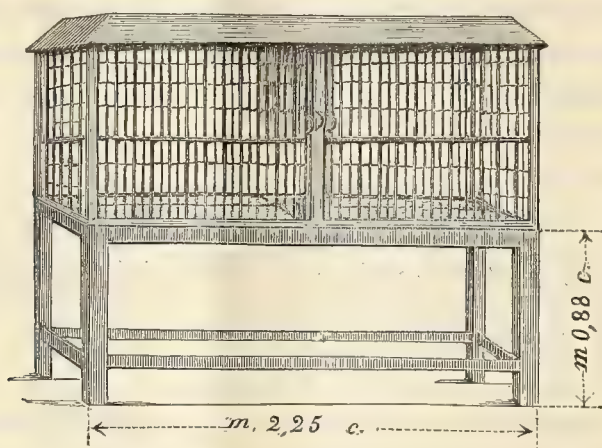
Le gabbie ben verniciate venivano riparate dal sole per effetto di un muricciuolo, che distava circa 80 cm. da esse, e di un grande albero di noce.

Il suolo era sabbioso, ma piuttosto umido per la vicinanza d'una fontanella d'acqua corrente e disperdentesi nel terreno. Le gabbie venivano pulite

(¹) Vedi Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, vol. XII, 1° sem., serie 5ª, fasc. 12°; vol. XIII, 1° sem., serie 5ª, fasc. 1°-2° e fasc. 12°.

(²) Ringraziamo vivamente questo benemerito signore che mise a nostra disposizione la sua casa senza alcun compenso, col solo scopo di favorire i nostri studi.

regolarmente due volte al giorno per mezzo di spazzole e spugne, con soluzione possibilmente bollente di soda al 2-4 %, talvolta anche con soluzione acquosa di sublimato all'1 ‰.

Nelle gabbie veniva collocato il cibo in recipienti lavati e risciacquati con l'acqua che serviva anche per abbeverare i cani e per preparare il nutrimento. Quest'acqua ci venne spedita in due riprese da Nocera Umbra, dentro grandi damigiane suggellate, dalle quali si toglieva con un tubo di gomma previamente sterilizzato, man mano che occorreva. Il nutrimento consisteva

in gallette provenienti da Genova dentro ceste che si conservavano in luogo asciutto. Queste gallette venivano cotte in una caldaia con acqua di Nocera; con questa si sciacquava anche la caldaia e i ferri che servivano per sminuzzare le gallette. Specialmente nei primi tempi si aggiunse a questo cibo anche latte condensato proveniente da Locate Triulzi. Soltanto per alcuni giorni si fece uso di carne di cavallo proveniente da Milano. Cessato l'uso del latte condensato, si aggiunse al cibo caseina in polvere proveniente da Locate Triulzi.

Qualche rara volta, negli ultimi tempi, si fece anche uso di riso proveniente per lo più da Olevano (Lomellina). Il cibo veniva salato con sale del commercio.

Dentro una delle due gabbie fu collocata una cagna con due piccoli di circa un mese e mezzo di età, ancora non del tutto svezzati; in un'altra, un'altra cagna con tre piccoli, pure presso a poco di un mese e mezzo di età e ancora non interamente slattati. Queste cagne coi relativi cagnolini, provenivano da Roma, località immune dal gozzo, ed erano state spedite per treno diretto ad Ardenno, dove erano arrivate il 4 luglio del corrente anno. Uno dei tre cagnolini morì dopo pochi giorni, di cimurro (Vedi più sotto) (le tiroidi erano normali), il che c'indusse a far venire ad Ardenno due altri cagnolini un po' maggiori di età, anch'essi nati a Roma. Questi cagnolini

vennero aggiunti il 15 luglio alla gabbia nella quale era morto il cucciolo suddetto.

Tutti i cagnolini giovani tenuti in gabbia dal più al meno soffrirono di una malattia che per ora giudichiamo cimurro e di un'altra malattia cutanea comunissima, di cui noi ignoriamo la natura. Di questa ultima malattia soffrirono anche le madri.

Sono le stesse malattie, già da noi lamentate anche a Roma e a Rovellasca, che ci hanno fatto morire parecchi soggetti di esperimento e che — ci affrettiamo a notare — in località indenni di gozzo, non ci hanno mai prodotto alcun ingrossamento della tiroide.

Palpammo, per la prima volta nella prima decade di settembre, un ingrossamento della tiroide dal lato destro, in uno dei due cagnolini messi in esperimento il 15 luglio. Questo ingrossamento andò successivamente diventando più evidente e poi rimase quasi stazionario. Il cagnolino in discorso si ammalò di cimurro e del morbo cutaneo, soltanto molto tardi, dopo che l'ingrossamento della tiroide era già molto evidente da più di un mese. Esso fu poco tormentato dalla malattia cutanea, ma morì di cimurro il 3 novembre. La tiroide era relativamente ingrossata, per lo meno, più del doppio del normale, tanto da una parte che dall'altra in modo pressochè uguale.

Verso il 20 settembre la tiroide apparve palpabile da tutte e due le parti e evidentemente ingrossata in un cagnolino tenuto nell'altra gabbia; esso era poco tormentato dalla malattia cutanea e sembrava del resto sano; morì repentinamente di cimurro il 28 settembre. La tiroide da tutte e due le parti era relativamente ingrossata più del doppio del normale.

L'altro cagnolino che era stato in gabbia con questo, morì di cimurro il 10 ottobre; esso presentava la tiroide poco ingrossata.

Morirono di cimurro anche i tre cagnolini che stavano nell'altra gabbia rispettivamente l'8, il 10, il 18 ottobre. In essi la tiroide era normale o quasi. In novembre morirono anche le due madri di una malattia che non possiamo ben precisare; le tiroidi erano subnormali.

A completamento di quanto abbiamo detto, aggiungeremo che dopo che morì il primo cane di cimurro, le gabbie furono imbiancate con calce, che le gabbie furono rinverniciate alla fine di settembre e trasportate sotto una tettoia coperta.

Nell'ambiente in cui si trovavano le gabbie vivevano liberi una cagna coi suoi tre cuccioli arrivati da Roma il 4 luglio; uno di essi morì di cimurro pochi giorni dopo l'arrivo e aveva le tiroidi normali. Il 13 settembre arrivarono da Roma altri sette cuccioli che si lasciarono liberi, due di essi morirono subito di cimurro, due altri morirono rispettivamente il 18 e il 20 ottobre pure di cimurro; le tiroidi in tutti erano normali. I due cuccioli primi arrivati e la loro madre e tre dei cuccioli arrivati da Roma il 13 settembre vivono ancora, soltanto nei primi due si palpa un leggerissimo

ingrossamento della tiroide sorvenuto molto più tardivamente che nei cagnolini in gabbia.

Questo esperimento, dimostra che *il gozzo si sviluppa anche in cani allevati esclusivamente con acqua e con cibi, a cui certo non può attribuirsi azione gozzigena* (acqua di Nocera Umbra, galletta di Genova, caseina in polvere e latte condensato di Locate Triulzi) [1] *e tenuti permanentemente in gabbie sollevate dal suolo per escludere l'influenza diretta di esso. Si può dire,* se ci è permessa la frase, *che solo l'aria appartenesse all'ambiente nel quale si è ottenuto lo sviluppo del gozzo.*

Non si può assolutamente menomare l'importanza dei risultati per il fatto del poco sviluppo raggiunto dal gozzo nel nostro esperimento, perchè questo fenomeno era evidentissimo e indiscutibile come ci assicurano le molte osservazioni comparative fatte sui cani sani o morti delle stesse malattie a Roma e a Rovellasca.

Sorge ora la questione se il veleno gozzigeno si trovi nell'aria libera ovvero contenuto nel pulviscolo sospeso in essa e sorge pure il dubbio che i supposti germi gozzigeni siansi sviluppati sulla pelle, tra i peli dei cani. Certamente sarà importante di ripetere l'esperimento su cani tenuti con pelle rasata e giornalmente disinfettata. Intanto l'esperimento che abbiamo riferito dimostra già molto, sopratutto quando si consideri che evidentemente il gozzo ha tutti i sintomi di un avvelenamento lieve, ma continuo e molto prolungato e non si piglia d'un tratto, ad eccezione delle cosidette epidemie di gozzo, le quali però in nessun caso furono sufficientemente illustrate.

Questo è l'esperimento principale che ci premeva di riferire. Renderemo ora conto del proseguimento degli altri esperimenti dei quali abbiamo già parlato nella Nota precedente.

L'esperimento riferito sotto il numero II nella Nota precedente è stato da noi continuato, ma molto imperfettamente per la nostra prolungata assenza da Roma. Mentre nei mesi precedenti anche per la stagione fresca, l'ambiente in cui si allevavano i cani, quasi non mandava cattivo odore ed i processi di putrefazione potevano perciò dirsi molto limitati, durante l'estate e l'autunno si verificò tutto l'opposto per mesi continui. Man mano gl'ingrossamenti evidenti della tiroide, che si erano notati nei tre cani, scomparvero.

L'esperimento coll'acqua, riferito al numero I della Nota precedente, si prolungò fino al novembre, aggiungendo nel mese di luglio, nuovi cagnolini a quelli preesistenti sottoposti all'esperimento. L'acqua veniva presa molte volte vicino a Cedrasco, dall'Adda, quando era torbida. Il resultato fu sempre negativo e perciò l'esperimento venne da noi interrotto, colla persuasione di non poter ottenere resultati positivi, senza l'intervento di speciali condizioni, che per ora ignoriamo.

[1] Le spese per questo esperimento, furono in gran parte sostenute dal sig. Felice Bisleri di Milano, a cui porgiamo vivissimi ringraziamenti.

Riflettendo sul complesso degli esperimenti da noi fatti ci pare che, fuori dell'ambiente gozzigeno naturale, non si possa ottenere il gozzo che in ambienti chiusi, nei quali siansi accumulati materiali provenienti da luoghi dove il gozzo è endemico. Soltanto così possiamo spiegarci perchè a Roma, ove i cani stavano in una stanzetta colle porte e finestre chiuse tranne un finestrino molto in alto, ottenemmo lo sviluppo di gozzo, mentre a Rovellasca i resultati furono sempre negativi, non ostante che si continuassero con molto materiale fino alla fine d'ottobre del corrente anno, ossia per un periodo di circa un anno e mezzo. Tentammo perciò di ripetere lo stesso esperimento di Roma a Rovellasca, vale a dire in ambiente chiuso, ma finora i resultati sono stati negativi.

***

In questo anno la letteratura del gozzo si è arricchita di parecchie pubblicazioni sulle quali i nostri studî ci permettono di pronunciare un giudizio.

Bayon pubblicò una Nota preliminare sostenendo che il gozzo e perciò il cretinismo sono « il seguito di malattie infettive » e che » il perchè della predisposizione deve resultare da speciali esperimenti » da lui intrapresi, ma non ancora compiuti. Ciò non concorda affatto coi nostri esperimenti, e sopratutto con quelli fatti l'anno scorso a Cedrasco, dove i cani presero il gozzo pur restando perfettamente sani.

Il dott. Giani da una serie di esperimenti fatti nel laboratorio del prof. Rattone, ha indotto che « fra le cause del gozzo una sia da ricercarsi nell'impropria alimentazione, congiunta a fatica che si compie in speciali condizioni ». In proposito noi notiamo che da tutto quello che noi abbiamo osservato e sperimentato ci risulta che le cause summentovate sono insufficienti quando l'ambiente non sia gozzigeno. Per un giusto valutamento degli esperimenti in questione, occorrerà perciò esaminare molti cani di Parma per escludere che ivi il gozzo sia endemico in questi animali.

In una breve pubblicazione il dott. Mancioli insiste sulla circostanza che a Monte Celio, provincia di Roma, il sesso maschile è immune dal gozzo, mentre il sesso femminile è colpito con varia intensità nella proporzione circa del 60 %. Egli conclude che « l'eredità la quale nel caso di Monte Celio, pesa solamente sul sesso femminile, predispone all'ipertrofia della tiroide; lo sviluppo di un vero gozzo, più o meno voluminoso, è legato allo stato di denutrizione e di anemia in cui l'organismo viene a trovarsi nei periodi della pubertà, del puerperio e specialmente dell'allattamento che quasi sempre è ripetuto e prolungato ».

Uno di noi (Munaron) si è recato a Monte Celio col proposito di controllare, nell'interesse dei nostri studî, l'asserita immunità dei maschi. Col gentile consenso e aiuto del dott. Rusconi, egregio medico condotto del luogo, potè visitare tutti gli alunni di una scuola maschile, in numero di 23, del-

l'età da 6 a 11 anni. Su 18 di essi venne constatata l'ipertrofia della ghiandola tiroide, in alcuni notevole, in altri meno spiccata, ma evidente, come si riscontra nei paesi dove è endemico il gozzo. Così la pretesa immunità del sesso maschile cade, mentre resta indiscutibile che l'allattamento ripetuto e prolungato e altre cause debilitanti favoriscono l'ingrandimento del gozzo.

***

Diremo infine che abbiamo continuato gli esperimenti sui cretini e sui cretinosi colla tiroidina. Qualche effetto si è otteunto, ma inferiore alla nostra aspettativa, tranne in individui cretinosi di tenera età, nei quali però qualche progresso si verifica anche spontaneamente. Noi crediamo che gli esperimenti debbano essere continuati, trasportando però i cretinosi e i cretini in località dove il morbo non è endemico, sottraendoli, cioè, all'azione dell'ambiente. Per fare questi esperimenti occorrono però mezzi dei quali noi per ora non disponiamo.

Matematica. — *Sul sistema di certe formole di Betti estese.* Nota del Corrispondente Ernesto Pascal.

Le formole di Betti estese, cui si riferisce la presente Nota, sono quelle che hanno formato oggetto di un'altra mia recente comunicazione [1], alla quale continuamente mi riferirò, proseguendone anche, per evitare confusioni nei frequenti richiami, la numerazione delle formole.

Basterà qui dir solo che mi propongo di ricercare altre estensioni in diversi sensi, delle equazioni di Betti, indi trar profitto delle formole già stabilite per dedurne delle equazioni di Forsyth, e delle altre date da Betti per un caso speciale, e infine trattare della proprietà delle equazioni di Betti estese e completate, cui ho accennato nella Nota precedente.

1. Si può proporsi ancora una estensione delle equazioni (25)...(29) immaginando che J, oltre contenere le sole variabili x_i, contenga anche le altre $p-2$ serie di variabili *contragredienti* introdotte da Clebsch nella teoria delle forme ultrabinarie e, che indicheremo con $x_{ij}, x_{ijh}, \dots$ Ai primi membri delle equazioni (25)...(29) bisognerà allora aggiungere dei termini contenenti le derivate rispetto a queste nuove variabili, e i coefficienti di tali termini dovranno trovarsi con un metodo analogo a quello che ci ha condotto alle formole (20).

Come si sa, le nuove variabili possono essere rappresentate dai minori di 2° ordine della matrice

$$\begin{Vmatrix} x_1 \dots x_p \\ y_1 \dots y_p \end{Vmatrix}$$

(1) Pascal, *Sopra le equazioni differenziali relative a certi covarianti di forme algebriche.* Rend. Acc. Lincei (5), t. XIII, 1904, 2° sem., pag. 365-373.

ovvero dai minori di 3° ordine dell'altra matrice

$$\begin{Vmatrix} x_1 \dots x_p \\ y_1 \dots y_p \\ z_1 \dots z_p \end{Vmatrix}$$

e così di seguito, in cui le $y, z, \dots$ sieno tante serie di variabili che si immaginino *cogredienti* alle x. Poniamo in generale:

$$x_{s_1 s_2 \dots s_\mu} = \begin{vmatrix} x_{s_1} & x_{s_2} & \dots & x_{s_\mu} \\ y_{s_1} & y_{s_2} & \dots & y_{s_\mu} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ t_{s_1} & t_{s_2} & \dots & t_{s_\mu} \end{vmatrix}, \quad (\mu = 1, 2, \dots, p-1) \tag{32}$$

e cerchiamo per queste variabili generali la formola, estensione della (13), e per cui la J si comporti come un *covariante assoluto*.

Adoperando le (5) e indicando con $x'_{s_1 s_2 \dots}$ le variabili trasformate, si ha:

$$x'_{s_1 \dots s_\mu} = \frac{1}{\Delta} \sum_{\sigma_1} \dots \sum_{\sigma_\mu} A^{(s_1 \dots s_\mu)}_{\sigma_1 \dots \sigma_\mu} x_{\sigma_1 \dots \sigma_\mu} \tag{33}$$

in cui $A^{(s_1 \dots s_\mu)}_{\sigma_1 \dots \sigma_\mu}$ rappresenta il complemento algebrico in Δ del minore formato colle colonne di indici $s_1 \dots s_\mu$ e colle linee di indici $\sigma_1 \dots \sigma_\mu$, e il sommatorio rispetto alle σ bisogna estenderlo *solo* a tutte le $\binom{p}{\mu}$ combinazioni dei numeri $1, 2, \dots p$. Le s e le σ possono immaginarsi perciò sempre disposte in ordine crescente.

Poniamo ora, più generalmente che in (13),

$$x''_{s_1 \dots s_\mu} = \Delta^{\frac{\mu}{p}} x'_{s_1 \dots s_\mu} = \Delta^{\frac{\mu}{p} - 1} \sum_{\sigma_1} \dots \sum_{\sigma_\mu} A^{(s_1 \dots s_\mu)}_{\sigma_1 \dots \sigma_\mu} x_{\sigma_1 \dots \sigma_\mu} \tag{34}$$

e, supposto che J sia di ordine m_μ nelle variabili x a μ indici (*di specie* μ), poniamo in luogo di (14), la trasformazione:

$$\mathrm{P}'' = \left(\frac{\mathrm{P}_{(\alpha)}}{\mathrm{P}} \right) \Delta^{-\frac{1}{\lambda}\left(q + \sum_{\mu=1}^{p-1} \frac{\mu m_\mu}{p} \right)} \cdot \mathrm{P}. \tag{35}$$

Ragionando come nella precedente Nota, si trova agevolmente che *la* J *scritta nelle* z' *date da* (8), *nelle* x'' *e in* P'' *date da* (34), (35), *è eguale alla* J, *cioè che* $\mathrm{J}'' = \mathrm{J}$.

Nella equazione (18) dovranno allora comparire i termini colle derivate rispetto a queste nuove x a più indici; in luogo del secondo gruppo di termini dovrà perciò comparire più generalmente un'espressione:

$$(36) \qquad \sum_{\mu=1}^{p-1} \sum_{s_1} \cdots \sum_{s_\mu} X_{s_1 \ldots s_\mu} \frac{\partial J}{\partial x_{s_1 \ldots s_\mu}}$$

in cui c'è da ricercare le X, estendendo le formole (20). Inoltre il Π che compare in (18) subisce un lieve mutamento che consiste in ciò che nelle due ultime delle (24) in luogo di m bisogna sostituire $\sum_{\mu=1}^{p-1} \mu m_\mu$.

I coefficienti X sono, al solito, le derivate di x'' rispetto ad $\alpha_k^{(h)}$, quando poi per le α si pongano i valori iniziali (17); osserviamo prima di tutto che

$$\frac{\partial A_{\sigma_1 \ldots \sigma_\mu}^{(s_1 \ldots s_\mu)}}{\partial \alpha_k^{(h)}} = \frac{\partial^{\mu+1} \varDelta}{\partial \alpha_k^{(h)} \, \partial \alpha_{\sigma_1}^{(s_1)} \ldots \partial \alpha_{\sigma_\mu}^{(s_\mu)}}$$

e che, pei valori iniziali, tale derivata ha *valore diverso da zero solo quando i due assiemi di numeri:*

$$(37) \qquad \begin{cases} h, s_1, \ldots s_\mu \\ k, \sigma_1, \ldots \sigma_\mu \end{cases}$$

sieno due permutazioni dei medesimi $\mu + 1$ numeri (scelti naturalmente fra 1, 2, ... p) *tutti fra loro diversi, e valore zero in ogni altro caso;* e propriamente valore $+1$ se le (37) appartengono alla medesima classe (hanno ambedue un numero pari o ambedue un numero dispari di trasposizioni) e valore -1, se esse appartengono a classi opposte.

La derivata di x'' [data da (34)] rispetto a $\alpha_k^{(h)}$ si compone della parte che risulta derivando la potenza di $\varDelta$, e della parte che risulta derivando A; ma la prima parte è sempre zero, pei valori iniziali, salvo nei casi in cui sia $h = k$. Onde si ha:

$$(38) \qquad \begin{aligned} X_{s_1 \ldots s_\mu} = \left(\frac{\partial x''_{s_1 \ldots s_\mu}}{\partial \alpha_k^{(h)}}\right)_0 &= 0 && \text{per } h \neq k,\ k \neq \text{da ogni } s \\ &= -x_{s_1 \ldots s_{\nu-1}\, h s_{\nu+1} \ldots s_\mu} && \text{per } h \neq k,\ k = s_\nu \\ &= \frac{\mu}{p} x_{s_1 \ldots s_\mu} && \text{per } h = k \neq \text{da ogni } s \\ &= \left(\frac{\mu}{p} - 1\right) x_{s_1 \ldots s_\mu} && \text{per } h = k = s_\nu \end{aligned}$$

Le equazioni (25) ... (29) restano allora completate nel modo seguente (¹):

$$
(39)\begin{cases}
\sum_{j=1}^{N} \frac{\partial J}{\partial z_{ij}} + \sum_{\mu=1}^{p-1} \sum_{s_1} \cdots \sum_{s_{\mu-1}} x_{s_1 \dots s_{\mu-1} p} \frac{\partial J}{\partial x_{s_1 \dots s_{\mu-1} i}} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots p-1) \\
\sum_{j=1}^{N} z_{hj} \frac{\partial J}{\partial z_{ij}} + \sum_{\mu=1}^{p-1} \sum_{s_1} \cdots \sum_{s_{\mu-1}} x_{s_1 \dots s_{\mu-1} h} \frac{\partial J}{\partial x_{s_1 \dots s_{\mu-1} i}} = 0 \\
\qquad (h \neq i \; ; \; h, i = 1, 2, \dots p-1) \\
\sum_{i=1}^{p-1} \sum_{j=1}^{N} z_{hj} z_{ij} \frac{\partial J}{\partial z_{ij}} - \sum_{\mu=1}^{p-1} \sum_{s_1} \cdots \sum_{s_{\mu-1}} x_{s_1 \dots s_{\mu-1} h} \frac{\partial J}{\partial x_{s_1 \dots s_{\mu-1} p}} = - P^{(h)} \frac{\partial J}{\partial P} \\
\qquad (h = 1, 2, \dots p-1) \\
\sum_{j=1}^{N} z_{ij} \frac{\partial J}{\partial z_{ij}} + \sum_{\mu=1}^{p-1} \sum_{s_1} \cdots \sum_{s_{\mu-1}} x_{s_1 \dots s_{\mu-1} i} \frac{\partial J}{\partial x_{s_1 \dots s_{\mu-1} i}} = (\lambda\omega - q) J \\
\qquad (i = 1, 2, \dots p-1) \\
\sum_{i=1}^{p-1} \sum_{j=1}^{N} z_{ij} \frac{\partial J}{\partial z_{ij}} - \sum_{\mu=1}^{p-1} \sum_{s_1} \cdots \sum_{s_{\mu-1}} x_{s_1 \dots s_{\mu-1} p} \frac{\partial J}{\partial x_{s_1 \dots s_{\mu-1} p}} = q J
\end{cases}
$$

in cui i sommatorii rispetto alle s si intendono estesi: per la 1ª equazione a tutte le combinazioni a $\mu - 1$ dei numeri $1, 2, \dots p - 1$ escluso i; per la 2ª, a tutte le combinazioni a $\mu - 1$ dei numeri $1, 2, \dots p$ esclusi i e h; per la 3ª, a tutte quelle dei numeri $1, 2, \dots p - 1$ escluso h; per la 4ª a tutte le combinazioni a $\mu - 1$ dei numeri $1, 2, \dots p$ escluso i; e finalmente per la 5ª, a tutte quelle di $1, 2, \dots p - 1$. Così i detti sommatorii comprendono nelle tre prime equazioni $\binom{p-2}{\mu-1}$ termini, e nelle altre due $\binom{p-1}{\mu-1}$ termini.

2. I calcoli fatti e le formole trovate ci pongono in grado di ritrovare col nostro metodo le equazioni differenziali caratteristiche per un covariante qualunque che trovate prima da Brioschi (Ann. di Mat. (I), t. I, pag. 160), furono poi stabilite sotto la loro forma più generale (per il caso cioè in cui il covariante contenga tutte le variabili contragredienti di Clebsch) da Forsyth in Proc. Lond. Math. Soc., t. XIX, pag. 24-46 (1888).

Non vogliamo qui tralasciare di ritrovarle, sia per la loro affinità colle cose già dette e da dire, sia perchè ci sembra che il nostro modo di ritro-

(¹) Osserviamo che poichè una x a più indici muta di segno scambiando fra loro due indici, così può scriversi sempre:

$$x_{s_1 \dots h \dots s_\mu} \frac{\partial J}{\partial x_{s_1 \dots h \dots s_\mu}} = x_{s_1 \dots s_\mu h} \frac{\partial J}{\partial x_{s_1 \dots s_\mu h}}$$

vare e di rappresentare queste equazioni abbia dei vantaggi non trascurabili di simmetria e di semplicità, e sia infine perchè le dobbiamo porre in relazione colle equazioni già trovate per dedurne altre formole.

Consideriamo il covariante J dipendente dai coefficienti $a, b, \ldots$ delle forme date, e dalle serie delle variabili contragredienti di Clebsch, e cerchiamo, per seguire sempre il nostro uniforme punto di vista [1], una trasformazione dei coefficienti e delle variabili, la quale non sia quella che risulta direttamente dalla trasformazione lineare, cioè quella data dalle (6), (7), ma sia tale che rispetto ad essa J si comporti come un covariante assoluto.

È facile verificare che ciò accade colle x'' date da (34) e colle a'', b'', date da:

$$a''_{r_1 \ldots r_p} = \Delta^{-\frac{n_1}{p}} a'_{r_1 \ldots r_p} = \Delta^{-\frac{n_1}{p}} a^{r_1}_{\alpha^{(1)}} \cdots a^{r_p}_{\alpha^{(p)}} \tag{40}$$

e formole analoghe per $b'', c'', \ldots$

La J costruita colle x'' e $a'', b'', \ldots$, cioè J$''$, sarà eguale alla J$'$ moltiplicata per una potenza di Δ eguale a

$$\sum_{\mu=1}^{p-1} \frac{\mu m_\mu}{p} - \sum_{s=1}^{p-1} \frac{n_s k_s}{p}$$

in cui m_μ sia l'ordine di J nelle variabili x a μ indici e k_s sia il suo grado nei coefficienti di f_s.

Ma per la nota formola che dà il peso q di J, la precedente formola non è che $-q$, onde $J'' = \Delta^{-q} J'$ e per la (11) si ha infine $J'' = J$. Possiamo allora costruire la *trasformazione infinitesima* che lascia invariata la J, osservando che i coefficienti del simbolo relativo sono le X date da (38), e le derivate delle a'' rispetto ad uno qualunque dei parametri $\alpha_k^{(h)}$, prese pei valori iniziali di questi, cioè

$$\begin{aligned} A_{r_1 \ldots r_p} = \left(\frac{\partial a''_{r_1 \ldots r_p}}{\partial \alpha_k^{(h)}}\right)_0 &= r_h \, a_{r_1, \ldots, r_h - 1, \ldots, r_k + 1, \ldots, r_p} \qquad \text{per } h \neq k \\ &= \left(r_h - \frac{n_1}{p}\right) a_{r_1 \ldots r_p} \qquad \text{per } h = k \end{aligned} \tag{41}$$

e analogamente per i B, C, ...

[1] Lo stesso metodo, oltrechè nella ricerca delle equazioni di Betti, è stato da noi applicato recentemente per le equazioni differenziali dei risultanti e discriminanti (Rend. Acc. Lincei, (5), t. XIII, 1904, 2° sem., pag. 295-301.

Si ottengono così le note equazioni:

$$
(42)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\sum_a \sum_r r_h\, a_{r_1 \dots r_{h-1}, \dots r_{k+1} \dots r_p} \frac{\partial J}{\partial a_{r_1 \dots r_p}} - \sum_{\mu=1}^{p-1} \sum_{s_1 \dots}^{\dots} \sum_{s_{\mu-1}} x_{s_1 \dots s_{\mu-1} h} \frac{\partial J}{\partial x_{s_1 \dots s_{\mu-1} k}} = 0, \\
&\hspace{25em} (h \neq k) \\
&\sum_a \sum_r r_h\, a_{r_1 \dots r_p} \frac{\partial J}{\partial a_{r_1 \dots r_p}} - \sum_{\mu=1}^{p-1} \sum_{s_1 \dots}^{\dots} \sum_{s_{\mu-1}} x_{s_1 \dots s_{\mu-1} h} \frac{\partial J}{\partial x_{s_1 \dots s_{\mu-1} h}} = qJ \\
&\hspace{25em} (h = 1, 2, \dots p)
\end{aligned}
\right.
$$

in cui $\sum\limits_a$ sta a significare che bisogna fare la somma dei risultati ottenuti considerando prima i coefficienti a della prima forma, poi i b della seconda, ecc. e i sommatorii rispetto alle s devono essere estesi a tutte le combinazioni a $\mu - 1$ dei numeri $1, 2, \dots p$ esclusi h e k, per la prima equazione, ovvero escluso solamente h per la seconda.

3. Il modo col quale abbiamo ottenuto le precedenti equazioni ci permette di porle in relazione colle (39) e dedurne delle conseguenze.

Ognuna delle (42) è coordinata ad uno dei coefficienti $\alpha_k^{(h)}$, come anche accadeva di ognuna delle (39); ed è chiaro che da ciascuna delle (42) si deve poter dedurre la *corrispondente* delle (39).

Immaginando perciò J funzione, anzichè delle $a, b, \dots$, delle z_{ij} e di P, e indicando con Ω_{hk}, Ω_{hh} le operazioni rappresentate da:

$$
(43)\quad \left\{
\begin{aligned}
\Omega_{hk} &= \sum_a \sum_r r_h\, a_{r_1 \dots r_h - 1 \dots r_k + 1 \dots r_p} \frac{\partial}{\partial a_{r_1 \dots r_p}} \\
\Omega_{hh} &= \sum_a \sum_r r_h\, a_{r_1 \dots r_p} \frac{\partial}{\partial a_{r_1 \dots r_p}}
\end{aligned}
\right. .
$$

possiamo scrivere:

$$
(44)\qquad \sum \sum \frac{\partial J}{\partial z_{ij}} \Omega_{hk} z_{ij} + \frac{\partial J}{\partial P} \Omega_{hk} P = \Omega J
$$

e sostituendo tal valore in (42) e paragonando colla corrispondente (39), possiamo trovare il valore di $\Omega_{hk} z_{ij}$ per tutti i possibili valori di h, k. Ritroviamo così le relazioni differenziali cui soddisfanno le radici di un sistema di equazioni algebriche a più variabili considerate come funzioni dei coefficienti delle equazioni stesse.

Tali relazioni *per il caso speciale in cui le forme date sieno di ordini tutti eguali*, furono trovate da Betti (Ann. di Mat. (1), t. I, pp. 193-204; *Opere Matem.* t. I, 163-173) [1] come estensione di *alcune* delle formole

[1] È bene, ad evitare equivoci per lo studioso, notare un errore di stampa incorso nella Memoria di Betti, e riprodotto anche a pag. 164 delle *Opere Matem.* Nelle formole in cui il Betti fissa le operazioni che corrispondono alle nostre Ω, deve leggersi $t > u$ e non $t < u$.

date da Raabe e Brioschi per il caso di una sola equazione algebrica, e da esse il Betti prese il punto di partenza per ricercare quelle pei combinanti di cui abbiamo trattato nella Nota precedente, e che noi invece, più in generale, abbiamo ritrovato direttamente.

Si ha:

$$
(45)\qquad \begin{cases}
\Omega_{hk}\, z_{ij} = 0 & \text{per } k \neq i\,,\, k < p \\
\phantom{\Omega_{hk}\, z_{ij}} = -1 & \text{per } k = i\,,\, h = p \\
\phantom{\Omega_{hk}\, z_{ij}} = -z_{hj} & \text{per } k = i\,,\, h < p \\
\phantom{\Omega_{hk}\, z_{ij}} = z_i & \text{per } h = k = p \\
\phantom{\Omega_{hk}\, z_{ij}} = z_{hj}\, z_{ij} & \text{per } h \neq k\,, k = p
\end{cases}
$$

e queste valgono anche per il caso in cui gli ordini delle $p-1$ forme sieno diversi fra loro.

4. Una ovvia estensione delle formole (39) si riferisce al caso in cui, anzichè essere assegnate solo $p-1$ forme fondamentali, ne sieno assegnate $\nu(p-1)$ divise in ν gruppi di $p-1$ ciascuno, e si abbia un covariante J che diviso per una potenza λ_1 di un invariante P_1 delle $p-1$ forme ottenute da quelle del primo gruppo, ponendovi $x_p = 0$, per una potenza λ_2 di un invariante P_2 delle $p-1$ forme ottenute da quelle del secondo gruppo ponendovi $x_p = 0$, ecc. sia funzione solo dei sistemi di soluzioni comuni dei ν sistemi di equazioni corrispondenti ai varii gruppi.

È evidente che allora, in luogo dei primi termini delle formole (39), ne verranno ν altri simili, ognuno corrispondente ad uno dei ν gruppi, e un analogo cangiamento subiranno i secondi membri della 3ª e 4ª delle (39).

Inoltre se supponiamo che oltre le $\nu(p-1)$ forme fondamentali rispetto alle quali il covariante J abbia la anzidetta proprietà, ve ne sieno delle altre che non facciano parte di alcuno dei ν gruppi, la modificazione che subiscono le (39), già estese secondo si è or ora detto, è che al primo membro bisogna aggiungere un Ω_{hk}J esteso a tutte le restanti forme.

5. E passiamo ora alla proprietà del sistema (39) già annunziata nella Nota precedente. I primi membri delle (42) soddisfanno alla notevole proprietà che essi formano un così detto *sistema completo*, cioè che indicandoli con V_{hk}J, la *parentesi* formata con due delle operazioni V è una combinazione lineare di tutte le V. Questa proprietà è ben nota [1] e risulta in modo semplice dallo stesso processo della dimostrazione, giacchè basta osservare che i primi membri delle (42), per il modo stesso con cui sono stati ricavati, sono i simboli delle trasformazioni infinitesime relative alla serie di trasformazioni (a parametri α) rappresentate dalle formole (34) e (40). Ora

[1] Per il caso binario v. Clebsch, *Bin. Form.*, pag. 310, e per il caso generale Forsyth, cit.

siccome queste formano un *gruppo*, così, per la nota teoria di Lie, le loro trasformazioni infinitesime soddisfanno alla indicata proprietà. Ma è evidente che lo stesso ragionamento potrà farsi per i primi membri delle (39), cioè delle equazioni di Betti estese, perchè le formole che dànno le x'' e quelle che dànno le z' formano anche evidentemente un gruppo. Onde abbiamo: *i primi membri* U_{hk} *delle equazioni di Betti estese e completate colle altre due categorie* (*oltre le tre già considerate da Betti*) *formano un sistema completo, cioè le parentesi formate con due delle operazioni da essi rappresentati, sono una combinazione lineare di tutte le* U.

Per fissare le idee, indichiamo con U_{hk} l'operazione rappresentata dal primo membro di quella fra le equazioni (39) che corrisponde al parametro $\alpha_k^{(h)}$ giusta il modo di deduzione che abbiamo tenuto; i primi membri di (39) saranno rispettivamente rappresentati da:

$$U_{pi}\ ,\ U_{hi}\ ,\ U_{hp}\ ,\ U_{ii}\ ,\ U_{pp}\,.$$

Possono allora facilmente verificarsi le seguenti formole (in cui gli indici possono avere tutti i valori, *compreso* p):

$$(46)\qquad \begin{cases} (U_{hi}\ ,\ U_{kl}) = 0 & ,\ \text{per } i \neq k\ ,\ h \neq l \\ (U_{hi}\ ,\ U_{il}) = U_{hl} & ,\ \text{per } h \neq l \\ (U_{hi}\ ,\ U_{kh}) = -U_{ki} & ,\ \text{per } i \neq k \\ (U_{hi}\ ,\ U_{ih}) = U_{hh} - U_{ii}\,. & \end{cases}$$

Chimica. — *Le leggi fondamentali della stechiometria chimica, e la teoria atomica. Il discorso Faraday del prof. W. Ostwald.* Memoria del Corrispondente R. NASINI.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.

Matematica. — *Sulle formole che danno la deformazione di una sfera elastica isotropa.* Nota del prof. G. LAURICELLA, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

La presente Nota è da considerarsi come un complemento alle due mie Note sullo stesso argomento pubblicate rispettivamente negli *Annali di Matematica* (tom. VI, ser. III, anno 1901) e nel *Nuovo Cimento* (tom. V, ser. V, anno 1903), nelle quali ritrovo le eleganti formole del prof. Almansi [1] sotto

[1] *Sulla deformazione della sfera elastica.* Mem. della R. Acc. delle Sc. di Torino, ser. II, tom. XLVII.

una forma più evoluta e paragonabile alle note formole di risoluzione del *problema di Dirichlet* e di quello *derivato di Dirichlet* per una sfera o un campo indefinito limitato da una superficie sferica. Qui voglio fare una verifica diretta di quelle formole; e precisamente voglio dimostrare che *la continuità delle funzioni date ad arbitrio è sufficiente, perchè le formole trovate risolvano effettivamente ogni volta il problema proposto.*

In ciò che segue indicherò col simbolo (I) la prima delle due citate Note, col simbolo (II) la seconda, e mi varrò, senza aggiungere spiegazioni, delle notazioni in esse introdotte.

1. Le formole (2)′ della (I) servono a rappresentare un qualunque sistema di integrali delle equazioni (1) della (I) dell'equilibrio, ammesso che tali integrali siano finiti e continui insieme alle loro derivate dei due primi ordini in tutti i punti della sfera (i punti della superficie σ inclusi) e che si abbia sui punti di σ:

$$\xi = f_1, \quad \eta = 0, \quad \zeta = 0;$$

sicchè in particolare per gli integrali $\xi = 1$, $\eta = 0$, $\zeta = 0$ si potrà scrivere:

$$1 = \frac{R^2 - \varrho^2}{4\pi R} \int_\sigma \left\{ \frac{1}{r^3} + \frac{k}{2(2+k)\varrho^{t+1}} \int_0^\varrho \varrho^t \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{R^2 - \varrho^2}{r^3} \right) d\varrho \right\} d\sigma ,$$
$$0 = \frac{R^2 - \varrho^2}{4\pi R} \int_\sigma \left\{ \frac{k}{2(2+k)\varrho^{t+1}} \int_0^\varrho \varrho^t \frac{\partial^2}{\partial x\, \partial y} \left(\frac{R^2 - \varrho^2}{r^3} \right) d\varrho \right\} d\sigma ,$$
$$0 = \frac{R^2 - \varrho^2}{4\pi R} \int_\sigma \left\{ \frac{k}{2(2+k)\varrho^{t+1}} \int_0^\varrho \varrho^t \frac{\partial^2}{\partial x\, \partial z} \left(\frac{R^2 - \varrho^2}{r^3} \right) d\varrho \right\} d\sigma .$$

Ciò premesso, si considerino le formole (2)′ della (I) e, senza fare alcuna ipotesi circa al significato di ξ, η, ζ, supponiamo che *la funzione arbitraria f_1 sia finita e continua in tutto il campo di variabilità σ.*

Indicato con $f_1^{(0)}$ il valore della f_1 in un punto p_0 preso arbitrariamente su σ e con P_0 un punto qualsiasi interno alla sfera e situato sul raggio che passa per p_0, si può scrivere, in forza delle formole precedenti,

$$\xi(P_0) - f_1^{(0)} = \frac{R^2 - \varrho^2}{4\pi R} \int_\sigma (f_1 - f_1^{(0)}) \left\{ \frac{1}{r^3} + \frac{k}{2(2+k)\varrho^{t+1}} \int_0^\varrho \varrho^t \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{R^2 - \varrho^2}{r^3} \right) d\varrho \right\} d\sigma ,$$
$$\eta(P_0) = \frac{R^2 - \varrho^2}{4\pi R} \int_\sigma (f_1 - f_1^{(0)}) \left\{ \frac{k}{2(2+k)\varrho^{t+1}} \int_0^\varrho \varrho^t \frac{\partial^2}{\partial x\, \partial y} \left(\frac{R^2 - \varrho^2}{r^3} \right) d\varrho \right\} d\sigma ,$$
$$\zeta(P_0) = \frac{R^2 - \varrho^2}{4\pi R} \int_\sigma (f_1 - f_1^{(0)}) \left\{ \frac{k}{2(2+k)\varrho^{t+1}} \int_0^\varrho \varrho^t \frac{\partial^2}{\partial x\, \partial z} \left(\frac{R^2 - \varrho^2}{r^3} \right) d\varrho \right\} d\sigma .$$

Dalla formola:

$$\lim_{\varrho = R} r^3 \int_0^\varrho \varrho^t \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{R^2 - \varrho^2}{r^3} \right) d\varrho = \lim_{\varrho = R} \frac{\varrho^t \dfrac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\dfrac{R^2 - \varrho^2}{r^3} \right)}{\dfrac{d}{d\varrho} \left(\dfrac{1}{r^3} \right)}$$

risulta facilmente che si può fissare una quantità finita e positiva A tale che si abbia, qualunque sia il punto p_0 e qualunque sia la distanza di P_0 da p_0,

$$(\alpha) \qquad \left| r^3 \int_0^\rho \varrho^t \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{R^2-\varrho^2}{r^3}\right) d\varrho \right| < A.$$

È chiaro poi che la quantità A si può fissarla in modo ancora che si abbia, indipendentemente da p_0 e dalla distanza di P_0 da p_0:

$$(\alpha)' \quad \left| r^3 \int_0^\rho \varrho^t \frac{\partial^2}{\partial x\, \partial y}\left(\frac{R^2-\varrho^2}{r^3}\right) d\varrho \right| < A\,, \quad \left| r^3 \int_0^\rho \varrho^t \frac{\partial^2}{\partial x\, \partial z}\left(\frac{R^2-\varrho^2}{r^3}\right) d\varrho \right| < A.$$

Descriviamo con centro in p_0 e con raggio uguale al segmento δ (δ pel momento indeterminato, ma non superiore ad R) una sfera; e indichiamo con σ_1 la porzione di σ interna a questa sfera, con σ_2 la porzione esterna. Evidentemente si può fissare una quantità finita e positiva B, indipendentemente dalla scelta del punto p_0, dalla distanza di P_0 da p_0, e da δ, tale che si abbia:

$$\frac{R+\varrho}{4\pi R}\int_{\sigma_2}\left|\frac{1}{r^3}+\frac{k}{2(2+k)\,\varrho^{t+1}}\int_0^\rho \varrho^t \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{R^2-\varrho^2}{r^3}\right) d\varrho\right| d\sigma < \frac{B}{\delta^2}\,,$$

$$\frac{R+\varrho}{4\pi R}\int_{\sigma_2}\left|\frac{k}{2(2+k)\,\varrho^{t+1}}\int_0^\rho \varrho^t \frac{\partial^2}{\partial x\,\partial y}\left(\frac{R^2-\varrho^2}{r^3}\right) d\varrho\right| d\sigma < \frac{B}{\delta^2}\,,$$

. . . .

Se si rammenta poi che si ha, qualunque sia δ e ovunque sia P_0,

$$\frac{R^2-\varrho^2}{4\pi R}\int_{\sigma_1}\frac{d\sigma}{r^3} \leq 1\,,$$

e se si indica con ϱ_1 una quantità fissata arbitrariamente, maggiore di *zero* e minore di R, avremo dalle (α), $(\alpha)'$ per $P_0 p_0 \leq R - \varrho_1$:

$$\frac{R^2-\varrho^2}{4\pi R}\int_{\sigma_1}\left|\frac{1}{r^3}+\frac{k}{2(2+k)\,\varrho^{t+1}}\int_0^\rho \varrho^t \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{R^2-\varrho^2}{r^3}\right) d\varrho\right| d\sigma < 1 + \frac{kA}{2(2+k)\,\varrho_1^{t+1}} = A_1\,,$$

$$\frac{R^2-\varrho^2}{4\pi R}\int_{\sigma_1}\left|\frac{k}{2(2+k)\,\varrho^{t+1}}\int_0^\rho \varrho^t \frac{\partial^2}{\partial x\,\partial y}\left(\frac{R^2-\varrho^2}{r^3}\right) d\varrho\right| d\sigma < \frac{kA}{2(2+k)\,\varrho_1^{t+1}} < A_1\,,$$

. . . .

con A_1 quantità finita e positiva, che si può fissare indipendentemente dalla posizione di p_0 e dall'ampiezza di δ.

Ciò premesso, data una quantità positiva ε comunque piccola, in forza della continuità della funzione f_1 su σ, si può fissare il segmento δ, indipendentemente dalla posizione del punto p_0, in modo che si abbia ogni volta in tutti i punti della corrispondente regione σ_1:

$$|f_1 - f_1^{(0)}| < \frac{\varepsilon}{2A_1}\,,$$

ed in modo ancora che, indicando con M il massimo valore assoluto della funzione f_1, sia:

$$R - \frac{\varepsilon\delta^2}{4MB} > 0;$$

allora risulterà dalle precedenti formole per $P_0 p_0 \leq R - \varrho_1$:

$$|\xi(P_0) - f_1^{(0)}| \leq \frac{R^2 - \varrho^2}{4\pi R} \cdot \frac{\varepsilon}{2A_1} \int_{\sigma_1} \left| \frac{1}{r^3} + \frac{k}{2(2+k)\varrho^{t+1}} \int_0^\varrho \varrho^t \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{R^2 - \varrho^2}{r^3}\right) d\varrho \right| d\sigma +$$

$$+ \frac{R^2 - \varrho^2}{4\pi R} \cdot 2M \int_{\sigma_2} \left| \frac{1}{r^3} + \frac{k}{2(2+k)\varrho^{t+1}} \int_0^\varrho \varrho^t \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{R^2 - \varrho^2}{r^3}\right) d\varrho \right| d\sigma$$

$$< \frac{\varepsilon}{2} + \frac{R - \varrho}{\delta^2} \cdot 2MB,$$

$$|\eta(P_0)| < \frac{\varepsilon}{2} + \frac{R - \varrho}{\delta^2} \cdot 2MB,$$

$$|\zeta(P_0)| < \frac{\varepsilon}{2} + \frac{R - \varrho}{\delta^2} \cdot 2MB;$$

per conseguenza, se indichiamo con ϱ_2 la più grande delle due quantità ϱ_1, $R - \frac{\varepsilon\delta^2}{4MB}$, risulterà per $P_0 p_0 \leq R - \varrho_2$:

$$|\xi(P_0) - f_1^{(0)}| < \varepsilon \quad , \quad |\eta(P_0)| < \varepsilon \quad , \quad |\zeta(P_0)| < \varepsilon,$$

qualunque sia il punto p_0 preso a considerare.

Da queste formole e dal fatto che la quantità ϱ_2 può essere fissata indipendentemente dalla posizione del punto p_0, risulta:

$$\lim_{Pp_0=0} \xi(P) = f_1^{(0)} \quad , \quad \lim_{Pp_0=0} \eta(P) = 0 \quad , \quad \lim_{Pp_0=0} \zeta(P) = 0,$$

qualunque sia la direzione e il modo secondo cui il punto P, interno alla sfera, si avvicina al punto p_0 di σ.

Se si osserva poi che le funzioni $\xi(P)$, $\eta(P)$, $\zeta(P)$ sono finite e continue insieme alle loro derivate dei due primi ordini in tutti i punti interni alla sfera (i punti di σ cioè al più esclusi) e che in questi punti soddisfanno alle equazioni (1) della (I) dell'equilibrio, avremo, appunto come si voleva dimostrare, che *la continuità della funzione f_1 è sufficiente, perchè le formole* (2)′, *della* (I) *valgano a rappresentare le componenti di una deformazione della sfera, corrispondente ai valori arbitrariamente dati f_1, 0, 0, di queste componenti nei punti di σ.*

2. Passiamo ora all'esame delle (2)″ della (I).

Le funzioni:

$$(\beta) \qquad \xi_1 = \frac{R}{\varrho} + \frac{kR(\varrho^2 - R^2)}{2(3+2k)} \frac{\partial^2 \frac{1}{\varrho}}{\partial x^2}, \quad \eta_1 = \frac{kR(\varrho^2 - R^2)}{2(3+2k)} \frac{\partial^2 \frac{1}{\varrho}}{\partial x \, \partial y},$$

$$\zeta_1 = \frac{kR(\varrho^2 - R^2)}{2(3+2k)} \frac{\partial^2 \frac{1}{\varrho}}{\partial x \, \partial z}$$

sono finite e continue insieme alle derivate dei due primi ordini in tutti i punti del campo indefinito limitato dalla superficie sferica σ (i punti di σ inclusi), nei punti di questo campo soddisfanno alle equazioni (1) della (I), e nei punti di σ divengono rispettivamente 1, 0, 0; esse quindi possono esprimersi mediante le formole $(2)''$ della (I).

Ciò premesso, si considerino le formole $(2)''$ della (I) e, senza fare alcuna ipotesi circa al significato di ξ, η, ζ, supponiamo che *la funzione arbitraria f_1 sia finita e continua in tutto il campo di variabilità σ*. Indicato con $f_1^{(0)}$ il valore di f_1 in un punto p_0 preso ad arbitrio su σ e con P_0 un punto qualsiasi esterno alla sfera e situato sul raggio che passa per p_0, si può scrivere, in forza di quanto si è osservato riguardo alle ξ_1, η_1, ζ_1:

$$\xi(P_0) - f_1^{(0)} = \frac{\varrho^2 - R^2}{4\pi R}\int_\sigma (f_1 - f_1^{(0)}) \times$$
$$\times \left\{ \frac{1}{r^3} + \frac{k}{2(2+k)\varrho^{t+1}} \int_\infty^\rho \varrho^t \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{R^2-\varrho^2}{r^3}\right) d\varrho \right\} d\sigma + (\xi_1 - 1) f_1^{(0)},$$
$$\eta(P_0) = \frac{\varrho^2 - R^2}{4\pi R}\int_\sigma (f_1 - f_1^{(0)}) \times$$
$$\times \left\{ \frac{k}{2(2+k)\varrho^{t+1}} \int_\infty^\rho \varrho^t \frac{\partial^2}{\partial x\, \partial y} \left(\frac{R^2-\varrho^2}{r^3}\right) d\varrho \right\} d\sigma + \eta_1 f_1^{(0)},$$
$$\zeta(P_0) = \frac{\varrho^2 - R^2}{4\pi R}\int_\sigma (f_1 - f_1^{(0)}) \times$$
$$\times \left\{ \frac{k}{2(2+k)\varrho^{t+1}} \int_\infty^\rho \varrho^t \frac{\partial^2}{\partial x\, \partial z} \left(\frac{R^2-\varrho^2}{r^3}\right) d\varrho \right\} d\sigma + \zeta_1 f_1^{(0)}.$$

I primi termini ai secondi membri di queste formole sono espressioni perfettamente analoghe a quelle studiate nel § precedente; sicchè si può dimostrare anche qui che, data una quantità positiva ε' piccola ad arbitrio e presa per quantità ε del § precedente la quantità $\frac{\varepsilon'}{2}$, si può fissare, indipendentemente dalla scelta del punto p_0, un segmento ϱ_2 finito e maggiore di R, tale che si abbia per $P_0 p_0 \leq \varrho_2 - R$:

$$\left| \frac{\varrho^2 - R^2}{4\pi R}\int_\sigma (f_1 - f_1^{(0)}) \left\{ \frac{1}{r^3} + \frac{k}{2(2+k)\varrho^{t+1}} \int_\infty^\rho \varrho^t \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{R^2-\varrho^2}{r^3}\right) d\varrho \right\} d\sigma \right| < \frac{\varepsilon'}{2},$$
$$\left| \frac{\varrho^2 - R^2}{4\pi R}\int_\sigma (f_1 - f_1^{(0)}) \left\{ \frac{k}{2(2+k)\varrho^{t+1}} \int_\infty^\rho \varrho^t \frac{\partial^2}{\partial x\, \partial y} \left(\frac{R^2-\varrho^2}{r^3}\right) d\varrho \right\} d\sigma \right| < \frac{\varepsilon'}{2},$$

. . . .

Dalle formole (β) risulta poi che si può fissare una quantità finita e positiva C, in modo che si abbia, ovunque sia il punto P_0,

$$|\xi_1(P_0) - 1| < (\varrho - R)\,C \;,\; |\eta_1(P_0)| < (\varrho - R)\,C \;,\; |\zeta_1(P_0)| < (\varrho - R)\,C;$$

e per conseguenza, posto:

$$|f_1| \leq M \quad , \quad \varrho_2' = R + \frac{\varepsilon'}{2MC}$$

e indicata con ϱ_3 la minore delle due quantità fissate ϱ_2, ϱ_2', risulterà per $P_0 p_0 \leq \varrho_3 - R$:

$$|\xi(P_0) - f_1^{(0)}| < \varepsilon' \quad , \quad |\eta(P_0)| < \varepsilon' \quad , \quad |\zeta(P_0)| < \varepsilon',$$

qualunque sia il punto p_0 preso a considerare su σ. Dopo ciò, ragionando ancora come al § precedente e osservando che le funzioni ξ, η, ζ a distanza infinita si annullano come $\frac{1}{\varrho}$, risulta che *la continuità della funzione f_1 è sufficiente, perchè le* (2)″ *della* (I) *valgano a rappresentare le componenti di una deformazione dello spazio indefinito limitato dalla superficie σ, corrispondente ai valori arbitrariamente dati f_1,* 0, 0, *di queste componenti nei punti di σ.*

3. Consideriamo ora le formole (15)′ della (II), e, senza fare alcuna ipotesi sul significato di ξ, η, ζ, supponiamo che *la funzione data F_x sia finita e continua in tutti i punti della superficie σ.*

Intanto si può osservare che le ξ, η, ζ, date dalle (15)′ della (II), sono funzioni finite e continue dei punti della sfera limitata da σ (i punti di σ inclusi), le loro derivate dei primi tre ordini sono finite e continue in tutti i punti dell'interno di tale sfera (i punti di σ cioè al più esclusi) e soddisfanno alle equazioni (dell'equilibrio) (1) della (II); così basterà verificare se le tre componenti delle corrispondenti tensioni nei punti di σ coincidono rispettivamente con le funzioni arbitrariamente date F_x, 0, 0.

Secondo i calcoli della (II), per avere queste tre componenti, bisogna considerare le espressioni: $\frac{\mathrm{U}}{\mathrm{R}}\,,\ \frac{\mathrm{V}}{\mathrm{R}}\,,\ \frac{\mathrm{W}}{\mathrm{R}}$

della (II) e calcolare i limiti di queste espressioni quando dai punti dell'interno della sfera si va ai punti di σ.

Le formole (4)′, (12), (12)′ della (II) ci dànno:

$$\frac{\mathrm{U}}{\mathrm{R}} = \frac{\varphi_1}{\mathrm{R}} - \frac{\mathrm{R}^2 - \varrho^2}{\mathrm{R}\sqrt{3-4m^2}}\,\varrho^{-\frac{2m+3}{2}} \int_0^\varrho \operatorname{sen}\left(\frac{\sqrt{3-4m^2}}{2}\log\frac{\varrho_1}{\varrho}\right) \frac{d}{d\varrho_1}\left(\frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial x^2}\right) \varrho_1^{\frac{m+}{2}}\, d\varrho_1$$

$$= \frac{\varphi_1}{\mathrm{R}} + \frac{\mathrm{R}^2 - \varrho^2}{\mathrm{R}\sqrt{3-4m^2}}\,\varrho^{-\frac{2m+3}{2}} \int_0^\varrho \left\{ \frac{2m+3}{2} \operatorname{sen}\left(\frac{\sqrt{3-4m^2}}{2}\log\frac{\varrho_1}{\varrho}\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{\sqrt{3-4m^2}}{2}\cos\left(\frac{\sqrt{3-4m^2}}{2}\log\frac{\varrho_1}{\varrho}\right)\right\} \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial x^2}\,\varrho_1^{\frac{2m+1}{2}}\, d\varrho_1$$

$$= \frac{\mathrm{R}^2 - \varrho^2}{4\pi \mathrm{R}} \int_\sigma \mathrm{F}_x \left\{ \frac{1}{r^3} + \frac{1}{\sqrt{3-4m^2}}\,\varrho^{-\frac{2m+3}{2}} \int_0^\varrho \left[\frac{2m+3}{2} \operatorname{sen}\left(\frac{\sqrt{3-4m^2}}{2}\lg\frac{\varrho_1}{\varrho}\right) + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{\sqrt{3-4m^2}}{2}\cos\left(\frac{\sqrt{3-4m^2}}{2}\log\frac{\varrho_1}{\varrho}\right)\right] \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{\mathrm{R}^2-\varrho^2}{r^3}\right) \varrho_1^{\frac{2m+1}{2}}\, d\varrho_1 \right\} d\sigma\,,$$

$$\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{R}} = \frac{\mathrm{R}^2 - \varrho^2}{4\pi \mathrm{R}} \int_\sigma \mathrm{F}_x \left\{ \frac{1}{\sqrt{3-4m^2}}\,\varrho^{-\frac{2m+3}{2}} \int_0^\varrho \left[\frac{2m+3}{2} \operatorname{sen}\left(\frac{\sqrt{3-4m^2}}{2}\lg\frac{\varrho_1}{\varrho}\right) + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{\sqrt{3-4m^2}}{2}\cos\left(\frac{\sqrt{3-4m^2}}{2}\log\frac{\varrho_1}{\varrho}\right)\right] \frac{\partial^2}{\partial x\,\partial y}\left(\frac{\mathrm{R}^2-\varrho^2}{r^3}\right) \varrho_1^{\frac{2m+1}{2}}\, d\varrho_1 \right\} d\sigma\,,$$

$$\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{R}} = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Queste formole valgono anche a rappresentare un qualunque sistema di integrali delle equazioni $(1)_2$, $(2)_2$ della (II), ammesso che tali integrali siano finiti e continui insieme alle loro derivate dei due primi ordini in tutti i punti della sfera (i punti di σ inclusi); per conseguenza si avrà in particolare:

$$1 = \frac{R^2 - \varrho^2}{4\pi R} \int_\sigma \left\{ \frac{1}{r^3} + \frac{1}{\sqrt{3 - 4m^2}} \varrho^{-\frac{2m+3}{2}} \int_0^\rho \left[\frac{2m+3}{2} \operatorname{sen}\left(\frac{\sqrt{3-4m^2}}{2} \lg \frac{\varrho_1}{\varrho} \right) + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{\sqrt{3-4m^2}}{2} \cos\left(\frac{\sqrt{3-4m^2}}{2} \log \frac{\varrho_1}{\varrho} \right) \right] \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{R^2 - \varrho^2}{r^3} \right) \varrho_1^{\frac{2m+1}{2}} d\varrho_1 \right\} d\sigma,$$

$$0 = \dots\dots\dots$$

$$0 = \dots\dots\dots$$

Arrivati a questo punto è facile comprendere che considerazioni perfettamente analoghe a quelle del § 1 valgono a dimostrare che, indicando con p_0 un punto qualsiasi di σ e con P un punto qualsiasi interno alla sfera, si ha:

$$\lim_{Pp_0=0} \frac{U(P)}{R} = F_x(p_0) \quad , \quad \lim_{Pp_0=0} \frac{V(P)}{R} = 0 \quad , \quad \lim_{Pp_0=0} \frac{W(P)}{R} = 0,$$

qualunque sia la direzione secondo cui il punto P si avvicina al punto p_0.

Adunque *la continuità della funzione* F_x *è sufficiente, perchè le formole* (15)′ *della* (II) *ci diano le componenti della deformazione di una sfera col centro fisso, sulla cui superficie* σ *agiscono le tensioni di componenti* F_x, 0, 0.

4. Ci rimane ora da considerare le formole $(15)_1'$ della (II). Per l'esame di queste formole, dopo di avere osservato che le componenti delle corrispondenti tensioni nei punti di σ sono date dai limiti delle espressioni:

$$\frac{U}{R} = \frac{\varrho^2 - R^2}{4\pi R} \int_\sigma F_x \left\{ \frac{1}{r^3} + \frac{1}{\sqrt{3 - 4m^2}} \varrho^{-\frac{2m+3}{2}} \int_\infty^\rho \left[\frac{2m+3}{2} \operatorname{sen}\left(\frac{\sqrt{3-4m^2}}{2} \lg \frac{\varrho_1}{\varrho} \right) + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{\sqrt{3-4m^2}}{2} \cos\left(\frac{\sqrt{3-4m^2}}{2} \log \frac{\varrho_1}{\varrho} \right) \right] \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{R^2 - \varrho^2}{r^3} \right) \varrho_1^{\frac{2m+1}{2}} d\varrho_1 \right\} d\sigma,$$

$$\frac{V}{R} = \frac{\varrho^2 - R^2}{4\pi R} \int_\sigma F_x \left\{ \frac{1}{\sqrt{3 - 4m^2}} \varrho^{-\frac{2m+3}{2}} \int_\infty^\rho \left[\frac{2m+3}{2} \operatorname{sen}\left(\frac{\sqrt{3-4m^2}}{2} \lg \frac{\varrho_1}{\varrho} \right) + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{\sqrt{3-4m^2}}{2} \cos\left(\frac{\sqrt{3-4m^2}}{2} \log \frac{\varrho_1}{\varrho} \right) \right] \frac{\partial^2}{\partial x \, \partial y} \left(\frac{R^2 - \varrho^2}{r^3} \right) \varrho_1^{\frac{2m+1}{2}} d\varrho_1 \right\} d\sigma,$$

$$\dots\dots\dots,$$

quando dai punti del mezzo indefinito limitato da σ si va ai punti di σ, e

che le funzioni:

$$U_1 = \frac{R}{\varrho} + \frac{R(\varrho^2 - R^2)}{2(1-m)} \frac{\partial^2 \frac{1}{\varrho}}{\partial x^2},$$

$$V_1 = \frac{R(\varrho^2 - R^2)}{2(1-m)} \frac{\partial^2 \frac{1}{\varrho}}{\partial x \partial y},$$

$$W_1 = \frac{R(\varrho^2 - R^2)}{2(1-m)} \frac{\partial^2 \frac{1}{\varrho}}{\partial x \partial z}$$

soddisfanno alle equazioni $(1)_2$ della (II) nei punti del mezzo indefinito limitato da σ e nei punti di σ divengono rispettivamente 1, 0, 0 (¹), basterà ripetere considerazioni analoghe a quelle del § 2. Adunque anche qui possiamo concludere che *la continuità della funzione* F_x *è sufficiente, perchè le formole* $(15)'_1$ *della* (II) *servano a rappresentare le componenti della deformazione del mezzo indefinito limitato da* σ, *quando nei punti di* σ *agiscono tensioni le cui componenti sono* $F_x, 0, 0$.

Matematica. — *Una questione fondamentale per la teoria dei gruppi e delle funzioni automorfe.* Nota di GUIDO FUBINI, presentata dal Socio L. BIANCHI.

In due Note pubblicate nei Rendiconti dei Lincei (2° sem. 1904) io ho studiato i gruppi (e in particolar modo i gruppi proiettivi) senza trasformazioni infinitesime, accennando alle loro possibili applicazioni alla teoria delle funzioni automorfe (²). Ma ora si può chiedere: *esistono funzioni* F (automorfe) *uniformi di n variabili* $x_1 \dots x_n$, *trasformate in sè da un gruppo proiettivo* G, *contenente trasformazioni infinitesime?* È ben chiaro che sì: se p. es. con una trasformazione lineare sulle x passiamo a nuove variabili $y_1 \dots y_n$, una funzione F delle $y_1 \dots y_m (m < n)$ è trasformata in sè da tutte quelle proiettività (anche infinitesime), sulle x o sulle y, che trasformano soltanto le $y_{m+1} \dots y_n$. Questo caso ovvio *non è però il solo*: p. es. la funzione $\operatorname{sen}(x_1^2 - 2x_2)$ ammette proiettività infinitesime, senza potersi ridurre (con un cambiamento *proiettivo* di variabili) a dipendere da una variabile

(¹) Mediante le funzioni U_1, V_1, W_1 si possono calcolare le componenti della deformazione, corrispondente alle tensioni di componenti 1, 0, 0 nei punti di σ.

(²) Cfr. una mia Memoria di prossima pubblicazione negli « Annali di Matematica ». In questa Memoria sono specialmente studiati i gruppi G *propriamente* discontinui in n variabili x; soltanto in tal caso possono esistere n funzioni delle x, indipendenti tra loro, invariate per G (Cfr. i recenti lavori di Blumenthal nei Math. Annalen).

sola. *Ciò costituisce una prima differenza tra le funzioni automorfe generali e le funzioni più volte periodiche* (1). Per evitare ogni ambiguità, noi diremo semidiscontinuo ogni gruppo, che, pur contenendo trasformazioni infinitesime, possiede però soltanto un numero discreto (p. es. finito o numerabile) di trasformazioni (il Fricke lo direbbe discontinuo, con trasformazioni infinitesime). Sono però ben distinti l'ufficio e la natura, che le trasformazioni infinitesime hanno in un gruppo semidiscontinuo, dall'ufficio, che hanno le trasformazioni infinitesime di un gruppo continuo di Lie, che noi chiameremo trasformazioni infinitesime di Lie. La differenza sta in ciò, che le trasformazioni infinitesime di un gruppo semidiscontinuo non bastano per definire il gruppo, e non contengono parametri variabili con continuità.

TEOREMA I. — *Se una funzione* F *di n variabili x è trasformata in sè da un gruppo* G *proiettivo semidiscontinuo sulle x, essa ammette almeno una trasformazione infinitesima di Lie, e perciò ammette proprio un gruppo Γ proiettivo continuo di Lie.*

Il teorema reciproco è evidente.

DIMOSTRAZIONE. — Se f è una funzione delle x, indicheremo con $f(\mathrm{A})$ il suo valore in un punto A [come sempre, le x si suppongono coordinate in uno spazio S]; con f'_i indicheremo la $\dfrac{\partial f}{\partial x_i}$; se $u_1, u_2 \dots u_r$ sono r funzioni delle x con $| u_1 u_2 \dots u_r ; \mathrm{A}_1 \mathrm{A}_2 \dots \mathrm{A}_r |$ indicheremo quel determinante di r linee e colonne, in cui $u_i(\mathrm{A}_j)$ è l'*j-esimo* termine della *i-esima* linea $(i, j = 1, 2, \dots r)$. I punti A_j si immaginano naturalmente punti di S. L'annullarsi identico (cioè per qualunque posizione dei punti A) del precedente determinante è condizione necessaria e sufficiente, affinchè le u sieno legate da una relazione lineare a coefficienti costanti. Ora affinchè la F ammetta un gruppo proiettivo continuo, è condizione necessaria e sufficiente che esistano delle costanti a_i, a_{lk}, b_h $(i, l, k, h = 1, 2, \dots n)$ in guisa che sia identicamente

$$\sum_i a_i \mathrm{F}'_i + \sum_{l,k} a_{lk} x_l \mathrm{F}'_k + \sum_h b_h x_h \sum x_j \mathrm{F}'_j = 0 \qquad (j = 1, 2, \dots, n)$$

ossia che le $r = n(n+2)$ funzioni

$$\mathrm{F}'_i \ , \ x_l \mathrm{F}'_k \ , \ x_h \sum x_j \mathrm{F}'_j$$

sieno legate da una relazione a coefficienti costanti, ossia che si abbia identicamente $\Delta = 0$ (2) dove

$$\Delta = | \mathrm{F}'_i , x_l \mathrm{F}'_k , x_h \sum x_j \mathrm{F}'_j ; \mathrm{A}_1, \mathrm{A}_2, \dots, \mathrm{A}_r |$$

(1) È noto che una funzione uniforme di n variabili x, che ammetta un sistema infinitesimo di periodi, si può, con un cambiamento lineare di variabili, ridurre a dipendere da meno di n variabili: ciò del resto è immediata conseguenza del seguente teorema II, in cui al gruppo H si sostituisca il gruppo delle traslazioni.

(2) Se Δ fosse di caratteristica s, la F ammetterebbe $r - s$ trasformazioni linearmente indipendenti.

Se dunque la F non ammette un gruppo proiettivo continuo, sarà $\Delta \neq 0$, quando i punti A siano scelti in modo generico tra i punti di regolarità della F. Io dico che in tal caso la F non può ammettere un gruppo semi-discontinuo G. Sia infatti

$$(1) \qquad x'_i = \frac{\sum_k c_{ik} x_k + c_{i,n+1}}{\sum c_{n+1,k} x_k + c_{n+1,n+1}} \qquad (c_{ik} = \text{cost.})$$

una trasformazione T generica di G. Scriviamola sotto la forma $x'_i = x_i + \delta_i$ ponendo

$$\delta_i = \frac{\sum_k \lambda_{ik} x_k + \lambda_{i,n+1} - x_i \sum \lambda_{n+1,k} x_k}{\sum_k c_{n+1,k} x_k + c_{n+1,n+1}}$$

dove è

$$\lambda_{ik} = c_{ik} \quad (i \neq k) \quad \lambda_{ii} = c_{ii} - c_{n+1,n+1}$$

Dovremo avere

$$(3) \qquad F(x_i + \delta_i) - F(x_i) = 0$$

Ora, se G è semidiscontinuo, potremo supporre infinitesima la T, ossia le δ_i piccole a piacere nei punti A. Ma allora la (3) si può scrivere per il punto A_j nel seguente modo:

$$(4) \qquad \sum_i \delta_i(A_j) \overline{F'_i}(A_j) = 0 \qquad (j = 1, 2, \dots, r)$$

dove con $\overline{F'_i}(A_j)$ indichiamo una quantità, che si può far differire di quanto poco si vuole dalla $F'_i(A_j)$, prendendo la T abbastanza prossima all'identità. Ora Δ è differente da zero, e tale rimarrà, se al posto delle $F'_i(A_j)$ poniamo delle quantità φ_{ij}, tali che le $|\varphi_{ij} - F'_i(A_j)|$ sieno minori di una certa costante ε. Scegliendo dunque la T in modo che $|\overline{F'_i}(A_j) - F'_i(A_j)| < \varepsilon$, il determinante $\overline{\Delta}$, che si ricava da Δ, ponendo $\overline{F'_i}(A_j)$ al posto di $F'_i(A_j)$, sarà ancora differente da zero. Ora la (4) per ciascuno degli r punti A si può scrivere:

$$\sum_i \left[\sum_k \lambda_{ik} x_k + \lambda_{i,n+1} \right] \overline{F'_i} - \sum_k \lambda_{n+1,k} \sum_i x_i \overline{F'_i} = 0$$

Otteniamo così r equazioni lineari omogenee tra le r costanti λ (che non sono tutte nulle, perchè T è differente dall'identità). Dovrebbe quindi essere nullo il determinante $\overline{\Delta}$ di queste equazioni, ciò che è assurdo.

Teorema II. — *Il precedente teorema vale per ogni gruppo* G *anche non proiettivo, purchè esso si possa immaginare contenuto in un gruppo continuo finito* H: *il gruppo* Γ *è in questo caso un sotto gruppo di* H. (Nel caso precedente il gruppo H sarebbe il gruppo generale proiettivo sulle n variabili x).

Sia infatti $\sum_{k=1}^{r} \lambda_k X_k \left(\text{dove } X_k = \sum_i \xi_{ki} \frac{\partial}{\partial x_i}\right)$ la più generale trasformazione infinitesima di H. Scritta una trasformazione generica T di G sotto la forma $x'_i = x_i + \delta_i$, varranno ancora le (3) e ancora le δ_i si potranno supporre infinitesime nei punti (A). Le (3) si possono quindi scrivere:

$$(4^{\text{bis}}) \qquad \sum_{k,i} \lambda_k \overline{\xi_{ki}}(A_j) \overline{F'_i}(A_j) = 0 \qquad (k, j = 1, 2, \dots r) \ (i = 1, 2, \dots n)$$

dove con $\overline{\xi_{ki}}(A_j)$, $\overline{F'_i}(A_j)$ indichiamo quantità, che differiscono dalle $\xi_{ki}(A_j)$, $F'_i(A_j)$ di quanto poco si vuole. Ponendo poi

$$\varDelta = \left| \sum_i \xi_{1i} F'_i, \dots, \sum \xi_{ri} F'_i ; A_1, A_2, \dots A_r \right| ; \overline{\varDelta} = \left| \sum_i \overline{\xi_{1i}} \overline{F'_i}, \dots \sum \overline{\xi_{ri}} \overline{F'_i} ; A_1, A_2, \dots, A_r \right|$$

le considerazioni precedenti si possono ripetere quasi letteralmente.

I nostri risultati si possono anche enunciare così:

Teorema III. — *Una funzione* $F(x_1 \dots x_n)$ *uniforme nelle* x, *ammetta un gruppo* G *di trasformazioni in sè stessa; e sia* G *contenuto in un gruppo continuo finito* H *di Lie. Sono possibili questi soli tre casi:*

1° G *è un gruppo senza trasformazioni infinitesime.*

2° G *è un gruppo di Lie, continuo* (naturalmente intransitivo se $F \neq$ cost), *sottogruppo di* H.

3° G *è un gruppo che contiene un numero discreto di schiere di trasformazioni* (¹). G *contiene cioè come sottogruppo un gruppo* Γ *continuo di Lie* (*sottogruppo anche di* H) *naturalmente intransitivo, se* $F \neq$ cost; *inoltre contiene altre trasformazioni* $T_1, T_2, T_3 \dots\dots$ *permutabili con* Γ *e inoltre le trasformazioni, prodotto di una* T *per una trasformazione di* Γ. *Questi prodotti si possono supporre tutti distinti; il prodotto di due trasformazioni* T *è uguale al prodotto di una terza* T *per una trasformazione di* Γ (²).

(¹) Cfr. Lie-Engel, *Transformationgruppen*; 1er Abschnitt; pag. 310, 321 e seg.

(²) Il primo e il secondo caso si possono immaginare come casi particolari dell'ultimo, secondo che si suppone il gruppo Γ, o si suppongono le T ridotte all'identità. Nel caso generale siano $z_1 =$ cost ... $z_m =$ cost. $(m < n)$ le minime varietà invarianti di Γ. Prendiamo come nuove variabili m funzioni $\varphi_1, \varphi_2 \dots \varphi_m$ indipendenti delle z, insieme ad altre $n - m$ funzioni $\varphi_{m-1} \dots \varphi_n$ (indipendenti tra loro e dalle prime) delle x. La F diventerà funzione delle sole $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_m$. Nel caso particolare che H sia il gruppo proiettivo, si potrebbe chiedere se le $\varphi_1, \varphi_2 \dots \varphi_m$ si possono sempre scegliere in modo tale, che le T generino su esse *un gruppo di trasformazioni lineari*. A questa importante, ma assai difficile questione, io ho potuto rispondere solo in casi particolari (Cfr. le pag. e la nota seg.). Sarebbe pure importante sapere se i teoremi I e II *continuano ancora a valere nel caso che* G *sia impropriamente discontinuo, pure non contenendo trasformazioni infinitesime, e nel caso che* H *sia il gruppo delle trasformazioni cremoniane* (*birazionali*): questioni tutte da lasciarsi a ulteriori ricerche.

Al primo di questi tre casi sono dedicati, tra l'altro, i miei lavori più sopra citati, in cui si troveranno pure altre indicazioni bibliografiche. Il secondo corrisponde allo studio dei sottogruppi intransitivi di un gruppo dato H, per cui ci basterà rimandare al citato trattato del Lie. Quanto al terzo caso, qui io mi occuperò soltanto delle funzioni di due variabili x_1, x_2 nel caso che il gruppo H sia il gruppo proiettivo: non riporterò però i calcoli relativi, del resto semplicissimi. Il gruppo Γ essendo intransitivo sarà generato da trasformazioni infinitesime aventi le stesse traiettorie; sia X una di queste trasformazioni (proiettive); con un cambiamento proiettivo di variabili coordinate, noi la potremo supporre ridotta a una delle seguenti forme:

$$\frac{\partial}{\partial x_1}\,,\; x_2\frac{\partial}{\partial x_1}+\frac{\partial}{\partial x_2}\,,\; \frac{\partial}{\partial x_1}+x_2\frac{\partial}{\partial x_2}\,,\; x_1\frac{\partial}{\partial x_1}+a\,x_2\frac{\partial}{\partial x_2} \quad (a=\text{cost})$$

Nel primo caso la F non può dipendere che dalla solo x_2 ed è inutile più oltre occuparcene. Nel secondo la F sarà funzione di $z=x_2^2-2x_1$ e le T, dovendo trasformare la X o in sè stessa o in una trasformazione con le stesse traiettorie, saranno del tipo $x'_1=a^2x_1+ab\,x_2+c$, $x'_2=ax_2+b$ (a, b, costanti); esse mutano z in $z'=a^2z+(b^2-c)$. La F diventa una funzione di $z=x_2^2-2x_1$, che ammette un gruppo di trasformazioni del tipo $z'=kz+h$ (k, h costanti) [1].

Nel terzo caso la F diventa funzione di $z=x_2e^{-x_1}$; e le T, come si riconosce tosto, inducono sulle z delle trasformazioni del tipo $z'=kz$ ($k=\text{cost}$).

Nel quarto caso F diventa una funzione di $z=\dfrac{x_1^a}{x_2}$. Introducendo variabili omogenee y_1, y_2, y_3, si ha: $\mathrm{X}=\sum\beta_i y_i\dfrac{\partial}{\partial y_i}$ ($\beta_i=\text{cost}$), $\sum\beta_i=0$ [2].

Se $\beta_1\neq\beta_2\neq\beta_3\neq\beta_1$, le T sono (in coordinate non omogenee) del tipo $x'_1=hx_1$, $x'_2=kx_2$ (h, k costanti) e inducono sulla z delle trasformazioni del tipo $z'=az$ ($a=\text{cost}$). Se invece $\beta_1=\beta_2\neq\beta_3$ la X si può supporre del tipo $x_1\dfrac{\partial}{\partial x_1}+x_2\dfrac{\partial}{\partial x_2}$; la F diventa funzione di $z=\dfrac{x_1}{x_2}$ e le T sulla z inducono trasformazioni del tipo $z'=\dfrac{\alpha z+\beta}{\gamma z+\delta}$ (α, β, γ, δ costanti).

(1) Più generalmente nel caso di n variabili, se Γ si riduce al gruppo a un sol parametro generato dalla $\dfrac{\partial}{\partial x_1}+\sum_{i=1}^{n-1}x_i\dfrac{\partial}{\partial x_{i+1}}$, allora la F diventa funzione delle

$$z_k=x_1^k-n\left[x_1^{k-2}x_2-(k-2)\,x_1^{k-3}x_3+(k-2)(k-3)\,x_1^{k-4}x_4-\right.$$

$$\left.-(k-2)(k-3)(k-4)\,x_1^{k-5}x_5+\cdots\pm\frac{\pi(k-2)}{1}x_1x_{k-1}\mp\pi(k-2)\,x_k\right]\;(k=2,3\ldots n)$$

E su queste « $n-1$ » funzioni le T non possono che operare linearmente (Cfr. Nota precedente).

(2) Cfr. Lie-Engel loc. cit. Cap. 27. Risultati analoghi per n qualunque.

In tutti i casi dunque, con un cambiamento (però *non sempre proiettivo*) di variabili, ci riduciamo a *funzioni automorfe di una sola variabile.*

L'estensione al caso di tre variabili non presenta difficoltà, e forse me ne occuperò in un'altra Nota; il caso di n variabili pare assai difficile, per la difficoltà, che presenta la ricerca di tutti i gruppi Γ proiettivi continui in n variabili.

Fisica matematica. — *Sulle funzioni potenziali elicoidali.* Nota di Giuseppe Picciati, presentata del Socio V. Volterra.

Nello studio di potenziali che si sa essere dipendenti da due sole coordinate, e che quindi conservano valore costante lungo date linee, hanno particolare importanza, come ha dimostrato il prof. Volterra [1], le funzioni potenziali di masse ad una sola dimensione distribuite su queste linee. Tutti i varî tipi di potenziali binari reali sono stati determinati dal prof. T. Levi-Civita [2]; essi si riducono ai seguenti: potenziali cilindrici o logaritmici, potenziali conici che rientrano nel tipo logaritmico, potenziali circolari o simmetrici, potenziali elicoidali, potenziali spirali. Per i due casi dei potenziali logaritmici o simmetrici sono note le corrispondenti funzioni potenziali di masse ad una dimensione distribuite sopra una retta indefinita o sopra una circonferenza [3]. Degli altri casi ha importanza quello dei potenziali elicoidali, potendo interessare di conoscere la funzione potenziale di una massa ad una dimensione distribuita sopra un'elica indefinita; questa ricerca forma oggetto della presenta Nota. Si perviene ad assegnare per essa una espressione in serie distinta in due tipi valevoli, uno per i punti interni al cilindro su cui è tracciata l'elica, l'altro per i punti esterni. Ciò fa perfettamente riscontro a quello che si ha per i potenziali logaritmici, Infatti è noto che per la funzione potenziale di una massa distribuita con la densità lineare k sopra una retta indefinita parallela, per es., all'asse z, si ha

$$\varphi = -2k \log \sqrt{\varrho^2 + \varrho_1^2 - 2\varrho\varrho_1 \cos v}\ ,$$

riferendoci a coordinate cilindriche ϱ, θ, z, ed avendo indicato con ϱ_1, θ_1 i valori corrispondenti alla retta data e posto $\theta - \theta_1 = v$. Distinguiamo ora i due casi seguenti:

[1] Annali della Scuola normale di Pisa, 1883: *Sopra alcuni problemi della teoria del potenziale.*

[2] Accademia delle Scienze di Torino, 1899: *Tipi di potenziali che si possono far dipendere da due sole coordinate.*

[3] Vedi Beltrami, *Sulla teoria delle funzioni potenziali simmetriche.* Memorie del l'Acc. delle Scienze, Bologna, S. IV, T. II, 1881.

1°. $\varrho < \varrho_1$; si ha allora

$$\varphi = -k \log (\varrho_1 - \varrho e^{iv}) (\varrho_1 - \varrho e^{-iv}) = -2k \left\{ \log \varrho_1 - \sum_1^\infty {}_n \frac{1}{n} \frac{\varrho^n}{\varrho_1^n} \cos nv \right\}.$$

2°. $\varrho > \varrho_1$; si ha analogamente

$$\varphi = -2k \left\{ \log \varrho - \sum_1^\infty {}_n \frac{1}{n} \frac{\varrho_1^n}{\varrho^n} \cos nv \right\}.$$

Analoghi sviluppi si possono assegnare, come vedremo, per la funzione potenziale di un'elica indefinita. Come semplice applicazione determino in ultimo la funzione potenziale dell'elettricità indotta in un cilindro circolare indefinito, parallelo all'asse z, da eliche dello stesso parametro, aventi pure per asse l'asse z, interne al cilindro, supponendo le eliche uniformemente elettrizzate, ed il cilindro costituito di sostanza omogenea conduttrice ed in comunicazione con la terra.

1. Riferiamoci a coordinate elicoidali legate alle cartesiane ortogonali dalle relazioni

$$x = \varrho_1 \cos \varrho_3 \quad , \quad y = \varrho_1 \operatorname{sen} \varrho_3 \quad , \quad z = \varrho_2 + m\varrho_3 . \quad (m > 0)$$

Senza danno della generalità possiamo prendere il parametro m uguale ad uno; il campo di variabilità delle $\varrho_1, \varrho_2, \varrho_3$ essendo allora per ϱ_1 da 0 a ∞, per ϱ_2 da 0 a 2π e per ϱ_3 da $-\infty$ a $+\infty$. Si consideri l'elica indefinita corrispondente ai valori $\varrho_1' = \mathrm{R}$, $\varrho_2' = 0$, e si immagini distribuita su di essa, nel tratto compreso fra i punti corrispondenti a $\varrho_3' = -\theta_1$, $\varrho_3' = \theta_2$, una massa con la densità lineare costante k, La funzione potenziale corrispondente è

$$\varphi = k \int_{-\theta_1}^{\theta_2} \frac{\sqrt{1 + \mathrm{R}^2}}{r} d\varrho_3' = h \int_{-\theta_1}^{\theta_2} \frac{d\varrho_3'}{r} \tag{1}$$

con $h = k\sqrt{1 + \mathrm{R}^2}$, ed avendo r, distanza del punto potenziato dai punti dell'elica, l'espressione

$$r = \sqrt{\mathrm{R}^2 + \varrho_1^2 - 2\mathrm{R}\varrho_1 \cos(\varrho_3 - \varrho_3') + (\varrho_2 + \varrho_3 - \varrho_3')^2}.$$

Il passaggio, senz'altro, al caso limite di un'elica indefinita non è possibile; si può invece superare la difficoltà in quest'altro modo. Supponendo ancora per un momento finito il tratto dell'elica, si considerino le derivate della φ rispetto a ϱ_1 e ϱ_2

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \varrho_1} = -h \int_{-\theta_1}^{\theta_2} \frac{\varrho_1 - \mathrm{R} \cos(\varrho_3 - \varrho_3')}{r^3} d\varrho_3'$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \varrho_2} = -h \int_{-\theta_1}^{\theta_2} \frac{\varrho_2 + \varrho_3 - \varrho_3'}{r^3} d\varrho_3' .$$

Se ora passiamo al caso limite dell'elica indefinita, si riconosce che esse hanno un senso anche quando si estendono i limiti all'infinito, escludendo naturalmente per ϱ_1 e ϱ_2 i valori $\varrho_1 = R\ \varrho_3 = 0$, ed inoltre esse sono funzioni solo di ϱ_1 e ϱ_2. Infatti posto $\varrho_2 + \varrho_3 - \varrho'_3 = \lambda$ si ha

$$(2)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial \varphi}{\partial \varrho_1} = h \displaystyle\int_{\infty}^{-\infty} \frac{\varrho_1 - R\cos(\lambda - \varrho_2)}{\left(\sqrt{R^2 + \varrho_1^2 - 2R\varrho_1 \cos(\lambda - \varrho_2) + \lambda^2}\right)^3}\, d\lambda \\[2ex] \dfrac{\partial \varphi}{\partial \varrho_2} = h \displaystyle\int_{\infty}^{-\infty} \frac{\lambda}{\left(\sqrt{R^2 + \varrho_1^2 - 2R\varrho_1 \cos(\lambda - \varrho_2) + \lambda^2}\right)^3}\, d\lambda\,. \end{cases}$$

Ci si può quindi proporre la determinazione della funzione di ϱ_1, ϱ_2 le cui derivate prime coincidono con quelle della φ, la quale resulta così determinata a meno di una costante. Si osservi intanto che

$$(3)\qquad \begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial \varrho_1} = &- h\varrho_1 \left\{ \int_0^{\infty} \frac{d\lambda}{\left(\sqrt{R^2 + \varrho_1^2 - 2R\varrho_1 \cos(\lambda + \varrho_2) + \lambda^2}\right)^3} + \right. \\ &\left. + \int_0^{\infty} \frac{d\lambda}{\left(\sqrt{R^2 + \varrho_1^2 - 2R\varrho_1 \cos(\lambda - \varrho_2) + \lambda^2}\right)^3} \right\} \\ &+ hR \left\{ \int_0^{\infty} \frac{\cos(\lambda + \varrho_2)\, d\lambda}{\left(\sqrt{R^2 + \varrho_1^2 - 2R\varrho_1 \cos(\lambda + \varrho_2) + \lambda^2}\right)^3} + \right. \\ &\left. + \int_0^{\infty} \frac{\cos(\lambda - \varrho_2)\, d\lambda}{\left(\sqrt{R^2 + \varrho_1^2 - 2R\varrho_1 \cos(\lambda - \varrho_2) + \lambda^2}\right)^3} \right\}, \end{aligned}$$

$$(4)\qquad \begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial \varrho_2} = h &\left\{ \int_0^{\infty} \frac{\lambda\, d\lambda}{\left(\sqrt{R^2 + \varrho_1^2 - 2R\varrho_1 \cos(\lambda + \varrho_2) + \lambda^2}\right)^3} - \right. \\ &\left. - \int_0^{\infty} \frac{\lambda\, d\lambda}{\left(\sqrt{R^2 + \varrho_1^2 - 2R\varrho_1 \cos(\lambda - \varrho_2) + \lambda^2}\right)^3} \right\}, \end{aligned}$$

quindi si riconosce subito come $\dfrac{\partial \varphi}{\partial \varrho_1}$ sia funzione pari di ϱ_2, mentre $\dfrac{\partial \varphi}{\partial \varrho_2}$ è dispari; perciò φ, funzione pari, è, come funzione regolare di ϱ_2, sviluppabile in una serie di coseni. Avremo allora

$$(5)\qquad \varphi = a_0 + \sum_{1}^{\infty}{}_n\, a_n \cos n\varrho_2\,,$$

essendo le a, dipendenti da ϱ_1, determinate dall'equazioni che si ottengono ricordando che i potenziali binari elicoidali soddisfanno ([1]) all'equazione

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \varrho_1^2} + \frac{1}{\varrho_1}\frac{\partial \varphi}{\partial \varrho_1} + \left(1 + \frac{1}{\varrho_1^2}\right)\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \varrho_2^2} = 0\,.$$

([1]) Vedi Levi-Civita, Mem. cit.

Si ottengono per le a le equazioni

$$\frac{d^2 a_0}{d\varrho_1^2} + \frac{1}{\varrho_1}\frac{da_0}{d\varrho_1} = 0,$$

$$\frac{d^2 a_n}{d\varrho_1^2} + \frac{1}{\varrho_1}\frac{da_n}{d\varrho_1^2} - \left(1 + \frac{1}{\varrho_1^2}\right) n^2 a_n = 0,$$

delle quali la prima dà intanto $a_0 = c_1 \log \varrho_1 + c_2$,
con c_1 e c_2 costanti arbitrarie. La seconda, posto $\xi = in\varrho_1$, dà

$$\frac{d^2 a_n}{d\xi^2} + \frac{1}{\xi}\frac{da_n}{d\xi} + \left(1 - \frac{n^2}{\xi^2}\right) a_n = 0,$$

della quale l'integrale è

$$a_n = p_n \mathrm{J}^n(\xi) + q_n \mathrm{Y}^n(\xi),$$

essendo $\mathrm{J}^n(\xi)$, $\mathrm{Y}^n(\xi)$ le funzioni cilindriche di Bessel di 1ª e 2ª specie e p_n, q_n costanti. L'espressione per φ viene perciò ad essere

$$\varphi = c_2 + c_1 \log \varrho_1 + \sum_1^\infty {}_n \{ p_n \mathrm{J}^n(in\varrho_1) + q_n \mathrm{Y}^n(in\varrho_1) \} \cos n\varrho_2 ; \tag{6}$$

di essa restano ancora da determinare le costanti che vi figurano, ed a questo si può giungere nel seguente modo:

Si osservi che, posto $\mathrm{R}^2 + \varrho_1^2 + \lambda^2 = \tau^2$, si ha sempre, purchè sia $\varrho_1 \gtreqless \mathrm{R}$ e qualunque sia ϱ_2, lo sviluppo

$$[\mathrm{R}^2 + \varrho_1^2 + \lambda^2 - 2\mathrm{R}\varrho_1 \cos(\lambda + \varrho_2)]^{-\frac{3}{2}} =$$

$$= \sum_1^\infty {}_n \binom{-\frac{3}{2}}{n} (-1)^n (\mathrm{R}\varrho_1)^n \tau^{-\frac{3}{2}-n} 2^n \cos^n(\lambda + \varrho_2),$$

ed analogamente

$$[\mathrm{R}^2 + \varrho_1^2 + \lambda^2 - 2\mathrm{R}\varrho_1 \cos(\lambda - \varrho_2)]^{-\frac{3}{2}} =$$

$$= \sum_0^\infty {}_n \binom{-\frac{3}{2}}{n} (-1)^n (\mathrm{R}\varrho_1)^n \tau^{-\frac{3}{2}-n} 2^n \cos^n(\lambda - \varrho_2).$$

Ora essendo in generale

$$(2\cos\omega)^n = \sum_{s=0}^{s=n} \binom{n}{s} \cos(n-2s)\,\omega,$$

avremo

$$[\tau^2 - 2\mathrm{R}\varrho_1 \cos(\lambda + \varrho_2)]^{-\frac{3}{2}} - [\tau^2 - 2\mathrm{R}\varrho_1 \cos(\lambda - \varrho_2)]^{-\frac{3}{2}} =$$

$$= \sum_1^\infty {}_n \binom{-\frac{3}{2}}{n} (-1)^n (\mathrm{R}\varrho_1)^n \tau^{-\frac{3}{2}-n} \sum_{s=0}^{s=n} \binom{n}{s} [\cos(n-2s)(\lambda+\varrho_2) - \cos(n-2s)(\lambda-\varrho_2)]$$

$$= -2 \sum_1^\infty {}_n \binom{-\frac{3}{2}}{n} (-1)^n (\mathrm{R}\varrho_1)^n \tau^{-\frac{3}{2}-n} \sum_{s=0}^{s=n} \binom{n}{s} \operatorname{sen}(n-2s)\,\lambda \cdot \operatorname{sen}(n-2s)\,\varrho_2 ;$$

quindi poichè

$$\sum_{s=0}^{s=2k}\binom{2k}{s}\operatorname{sen}2(k-s)\lambda\cdot\operatorname{sen}2(k-s)\varrho_2=2\sum_{s=0}^{s=k}\binom{2k}{s}\operatorname{sen}2(k-s)\lambda\cdot\operatorname{sen}2(k-s)\varrho_2$$

$$\sum_{s=0}^{s=2k+1}\binom{2k+1}{s}\operatorname{sen}[2(k-s)+1]\lambda\cdot\operatorname{sen}[2(k-s)+1]\varrho_2=$$

$$=\sum_{s=0}^{s=k}\binom{2k+1}{s}\operatorname{sen}[2(k-s)+1]\lambda\cdot\operatorname{sen}[2(k-s)+1]\varrho_2$$

si ha infine

$$(7)\qquad [\tau^2-2R\varrho_1\cos(\lambda+\varrho_2)]^{-\frac{3}{2}}-[\tau^2-2R\varrho_1\cos(\lambda-\varrho_2)]^{-\frac{3}{2}}=$$

$$=-4\sum_{1}^{\infty}{}_n\operatorname{sen}n\varrho_2\cdot\operatorname{sen}n\lambda\sum_{0}^{\infty}{}_s\binom{-\frac{3}{2}}{2s+n}(-1)^{2s+n}\binom{2s+n}{s}(R\varrho_1)^{2s+n}\tau^{-\frac{3}{2}-2s-n},$$

Uguagliamo le due espressioni per $\frac{\partial\varphi}{\partial\varrho_2}$ che si hanno dalla (6) e dalla (4), e tenendo conto della precedente (7) otteniamo:

$$\sum_{1}^{\infty}{}_n n\,\{p_n J^n(in\varrho_1)+q_n Y^n(in\varrho_1)\}\operatorname{sen}n\varrho_2=$$

$$=4h\sum_{1}^{\infty}{}_n\operatorname{sen}n\varrho_2\sum_{0}^{\infty}{}_s(-1)^{2s+n}\binom{-\frac{3}{2}}{2s+n}\binom{2s+n}{s}(R\varrho_1)^{2s+n}\int_0^\infty\tau^{-\frac{3}{2}-2s-n}\lambda\operatorname{sen}n\lambda\cdot d\lambda\,.$$

Da questa si ricava

$$(8)\qquad n\,\{p_n J^n(in\varrho_1)+q_n Y^n(in\varrho_1)\}=$$

$$=4h\sum_{0}^{\infty}{}_s(-1)^{2s+n}\binom{-\frac{3}{2}}{2s+n}\binom{2s+n}{s}(R\varrho_1)^{2s+n}\int_0^\infty\tau^{-\frac{3}{2}-2s-n}\lambda\operatorname{sen}n\lambda\cdot d\lambda.$$

Ricordando che è in generale [1]

$$\operatorname{sen}x=\sqrt{\frac{\pi x}{2}}\,J^{\frac{1}{2}}(x)$$

abbiamo

$$\int_0^\infty\tau^{-\frac{3}{2}-2s-n}\lambda\operatorname{sen}n\lambda\cdot d\lambda=\sqrt{\frac{\pi x}{2}}\int_0^\infty\frac{J^{\frac{1}{2}}(n\lambda)\cdot\lambda^{\frac{1}{2}+1}\,d\lambda}{(\lambda^2+R^2+\varrho_1^2)^{\frac{1}{2}+2s+n+1}},$$

quindi per una notevole formola di Sonin [2] otteniamo

$$\int_0^\infty\tau^{-\frac{3}{2}-2s-n}\lambda\operatorname{sen}n\lambda\cdot d\lambda=$$

$$=\sqrt{\frac{\pi n}{2}}\,\frac{\pi i(n)^{\frac{1}{2}+2s+n}\left(i\sqrt{R^2+\varrho_1^2}\right)^{-2s-n}H_1^{-2s-n}\left(in\sqrt{R^2+\varrho_1^2}\right)}{2^{\frac{3}{2}+2s+n}\,\Gamma(\frac{3}{2}+2s+n)},$$

[1] Nielsen, *Handbuch der Theorie der Cylinderfunctionen*, Leipzig, 1904, pag. 7.

[2] Vedi Nielsen, pag. 221.

nella quale formola le H_1^{-2s-n} indicano le funzioni cilindriche di terza specie o funzioni di Hankel. Ad essa poichè [1]

$$H_1^{-r} = e^{r\pi i}\, H_1^r = e^{r\pi i} \{ J^r + i\, Y^r \}$$

si può dare l'altra forma più semplice

$$\int_0^\infty \tau^{-\frac{3}{2}-2s-n}\, \lambda \operatorname{sen} n\lambda \cdot d\lambda =$$

$$= \frac{\pi 2^{2s+n-1}\, \Gamma(2s+n+1)\, (n)^{2s+n+1}\, e^{(2s+n+1)\frac{\pi i}{2}}}{\Gamma(4s+2n+2)\left(\sqrt{R^2+\varrho_1^2}\right)^{2s+n}}\, H_1^{2s+n}\left(in\sqrt{R^2+\varrho_1^2}\right).$$

ed in conseguenza la (8) si può scrivere

$$n\,\{ p_n\, J^n(in\varrho_1) + q_n\, Y^n(in\varrho_1) \} = \tag{9}$$

$$= 4h\pi \sum_0^\infty {}_s \frac{1}{\Gamma(s+1)\,\Gamma(s+n+1)} \left(\frac{n}{2}\right)^{2s+n+1} \left(\frac{R\varrho_1}{\sqrt{R^2+\varrho_1^2}}\right)^{2s+n} e^{(2s+n+1)\frac{\pi i}{2}}\, H_1^{2s+n}\left(in\sqrt{R^2+\varrho_1^2}\right).$$

Avendo sempre supposto $\varrho_1 \gtrless R$ è necessario ora considerare distintamente i due casi in cui è $\varrho_1 > R$ o $\varrho_1 < R$.

Si supponga dapprima $\varrho_1 < R$: allora anche per i punti dell'asse del cilindro su cui è tracciata l'elica, cioè per $\varrho_1 = 0$, resta $\frac{1}{r}$ finita insieme alle sue derivate, e così pure restano regolari la φ e le sue derivate. Dovremo quindi prendere le $q_n = 0$ onde escludere le funzioni cilindriche di 2ª specie che sono singolari in $\varrho_1 = 0$, e così pure dovremo fare $c_1 = 0$: la (9) ci dà allora

$$n p_n\, J^n(in\varrho_1) =$$

$$= 4h\pi \sum_0^\infty {}_s \frac{1}{\Gamma(s+1)\,\Gamma(n+s+1)} \left(\frac{n}{2}\right)^{2s+n+1} \left(\frac{R\varrho_1}{\sqrt{R^2+\varrho_1^2}}\right)^{2s+n} e^{(2s+n+1)\frac{\pi i}{2}}\, H_1^{2s+n}\left(in\sqrt{R^2+\varrho_1^2}\right).$$

Dividendo i due membri per ϱ_1^n e passando al limite per $\varrho_1 = 0$ otteniamo

$$n p_n \cdot \lim_{\varrho_1=0} \left[\frac{J^n(in\varrho_1)}{\varrho_1^n}\right] = 4h\pi \frac{1}{\Gamma(1)\,\Gamma(n+1)} \left(\frac{n}{2}\right)^{n+1} e^{(n+1)\frac{\pi i}{2}}\, H_1^n(inR)$$

e poichè

$$\lim_{\varrho_1=0} \left[\frac{J^n(in\varrho_1)}{\varrho_1^n}\right] = \frac{(in)^n}{2^n\, \Gamma(n+1)}$$

abbiamo finalmente

$$p_n = 2h\pi i\, H_1^n(inR)$$

onde l'espressione della φ viene ad essere

$$\varphi = c_2 + 2h\pi \sum_1^\infty {}_n\, i\, H_1^n(inR)\, J^n(in\varrho_1) \cos n\varrho_2 \tag{10}$$

valevole per $\varrho_1 < R$ qualunque sia ϱ_2.

[1] Vedi Nielsen, pag. 16.

Va osservato che la formola precedente è solo apparentemente complicata di immaginarî, giacchè per le espressioni di $J^n(in\varrho_1)$ e di $H_1^n(in R)$ si sa ([1]) che per n dispari sono i $J^n(in\varrho_1)$ ed $H_1^n(in R)$ reali, per n pari lo sono invece $J^n(in\varrho_1)$ ed $iH_1^n(in R)$. La (10) mostra per $\varrho_1 = 0$ che la costante c_2 non è altro che il valore costante della funzione potenziale dell'elica per i punti dell'asse del cilindro su cui essa è tracciata, cioè:

$$c_2 = h \int \frac{d\varrho_3'}{\sqrt{R^2 + (z - \varrho_3')^2}},$$

l'integrale essendo esteso fra limiti infiniti; esso coincide con il valore della funzione potenziale dell'asse z per i punti da lui distanti di R, onde si ha

$$c_2 = -2h \log R.$$

Otteniamo quindi in conclusione, a meno di una costante,

$$\varphi = -2h \left\{ \log R - \pi \sum_1^\infty i\, H_1^n(in R)\, J^n(in\varrho_1) \cos n\varrho_2 \right\}. \tag{11}$$

Supponiamo ora $\varrho_1 > R$; fissato ϱ_1 consideriamo R variabile, sempre però minore di ϱ_1; la funzione potenziale della corrispondente elica indefinita dovrà essere in R dello stesso tipo che in ϱ_1, data la sua simmetria in R e ϱ_1: dovrà essere regolare per $R = 0$, coincidendo allora con la funzione potenziale dell'asse z; abbiamo quindi per essa l'espressione

$$\varphi = -2h \left\{ \log \varrho_1 - \pi \sum_1^\infty i\, H_1^n(in\varrho_1)\, J^n(in R) \cos n\varrho_2 \right\}. \tag{12}$$

Quando in luogo di considerare $m = 1$ si considerano eliche di parametro qualunque $m > 0$, e corrispondenti ad un valore qualunque ϱ_2' compreso fra 0 e $2\pi m$, i limiti inclusi, le formole a cui si arriva sono

$$\varphi = -\frac{2h}{m} \left\{ \log R - \pi \sum_{1}^{\infty}{}_n\, i\, H_1^n\left(\frac{inR}{m}\right) J^n\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right) \cos \frac{n(\varrho_2 - \varrho_2')}{m} \right\}, \quad \text{per } \varrho_1 < R \tag{13}$$

$$\varphi = -\frac{2h}{m} \left\{ \log \varrho_1 - \pi \sum_{1}^{\infty}{}_n\, i\, H_1^n\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right) J^n\left(\frac{inR}{m}\right) \cos \frac{n(\varrho_2 - \varrho_2')}{m} \right\}, \quad \text{per } \varrho_1 > R \tag{14}$$

con $h = k\sqrt{R^2 + m^2}$.

2. Si consideri un cilindro circolare di raggio R avente per asse l'asse z, indefinitamente esteso e costituito di sostanza omogenea conduttrice; internamente ad esso siano v eliche indefinite, di parametro m, su cui sia distribuita una massa elettrica ad una dimensione, di cui la densità lineare, costante per ogni elica, sia k_s. Facendo uso delle coordinate elicoidali, le eliche date corrispondano ai valori $\varrho_{1s} = R_s$, $\varrho_{2s} = \alpha_s$; allora, indicando con φ_s la funzione potenziale di ogni elica, sarà $V = \sum_1^v {}_s\, \varphi_s$ quella resultante, e per

([1]) Vedi Nielsen, pag. 152.

i punti esterni a tutte le eliche avremo per la (14)

$$V = -\sum_1^v {}_s \frac{2k_s\sqrt{R_s^2+m^2}}{m}\left\{\log\varrho_1 - \pi\sum_1^\infty {}_n\, i\,H_1^n\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right)J^n\left(\frac{inR_s}{m}\right)\cos\frac{n}{m}(\varrho_2-\alpha_s)\right\}.$$

All'elettricità indotta sulla superficie σ del cilindro corrisponde una funzione potenziale W, per la quale si dovrà avere nell'interno del cilindro $\Delta_2 W = 0$ e sopra σ, supponendo il cilindro in comunicazione con la terra, $W + V = 0$; all'esterno del cilindro è naturalmente $W + V = 0$. È assai facile determinare la funzione potenziale W dell'elettricità indotta anche per i punti interni al cilindro.

Si osservi intanto che per la proprietà caratteristica del potenziale inducente è W funzione solo di ϱ_1 e ϱ_2; come funzione potenziale di superficie è sempre finita e continua anche nel passare da una parte all'altra della superficie stessa. Quindi come funzione regolare di $\frac{\varrho_2}{m} = \theta$ essa è sviluppabile in serie di Fourier, ossia rappresentabile nella forma

$$W = a_0 + \sum_1^\infty (a_n\cos n\theta + b_n \operatorname{sen} n\theta) = a_0 + \sum_1^\infty\left(a_n\cos\frac{n}{m}\varrho_2 + b_n\operatorname{sen}\frac{n}{m}\varrho_2\right),$$

essendo le a funzioni di ϱ_1.

Dovendo soddisfare al $\Delta_2 W = 0$, che si riduce all'equazione dei potenziali elicoidali

$$\frac{\partial^2 W}{\partial\varrho_1^2} + \frac{1}{\varrho_1}\frac{\partial W}{\partial\varrho_1} + \left(1 + \frac{m^2}{\varrho_1^2}\right)\frac{\partial^2 W}{\partial\varrho_2^2} = 0,$$

si deve avere, come si è visto precedentemente,

$$a_0 = c_1\log\varrho_1 + c_2,$$

$$a_n = p_n J^n\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right) + q_n Y^n\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right),$$

$$b_n = p'_n J^n\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right) + q'_n Y^n\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right),$$

con $c_1, c_2, p_n, p'_n, q_n, q'_n$ costanti.

Ma la sua regolarità anche per $\varrho_1 = 0$ esige che sia $c_1 = 0$, $q_n = 0$, $q'_n = 0$, onde si ha per W l'espressione

$$W = c_2 + \sum_1^\infty {}_n\left(p_n\cos\frac{n}{m}\varrho_2 + p'_n\operatorname{sen}\frac{n}{m}\varrho_2\right)J^n\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right).$$

Restano a determinare le costanti c_2, p_n, p'_n; ma a questo si arriva subito tenendo conto della condizione in superficie. Si deve avere, infatti, per la (14) e per $\varrho_1 = R$,

$$(15)\qquad c_2 + \sum_1^\infty {}_n\left(p_n\cos\frac{n}{m}\varrho_2 + p'_n\operatorname{sen}\frac{n}{m}\varrho_2\right)J^n\left(\frac{inR}{m}\right) =$$

$$= \sum_1^v {}_s\frac{2k_s\sqrt{R_s^2+m^2}}{m}\left\{\log R - \pi\sum_1^\infty {}_n\, i\,H_1^n\left(\frac{inR}{m}\right)J^n\left(\frac{inR_s}{m}\right)\cos\frac{n}{m}(\varrho_2-\alpha_s)\right\},$$

da cui si ricava, eguagliando i coefficienti di $\cos \frac{n}{m} \varrho_2$, $\operatorname{sen} \frac{n}{m} \varrho_2$:

$$c_2 = 2 \log R \sum_1^v {}_s \frac{k_s \sqrt{R_s^2 + m^2}}{m},$$

$$p_n = -\frac{2\pi i \, H_1^n\left(\frac{inR}{m}\right)}{J^n\left(\frac{inR}{m}\right)} \sum_1^v {}_s \frac{k_s \sqrt{R_s^2 + m^2}}{m} J^n\left(\frac{inR_s}{m}\right) \cos \frac{n}{m} \alpha_s;$$

$$p'_n = -\frac{2\pi i \, H_1^n\left(\frac{inR}{m}\right)}{J^n\left(\frac{inR}{m}\right)} \sum_1^v {}_s \frac{k_s \sqrt{R_s^2 + m^2}}{m} J^n\left(\frac{inR_s}{m}\right) \operatorname{sen} \frac{n}{m} \alpha_s,$$

onde l'espressione di W per i punti interni al cilindro diviene

$$(16) \quad W = \sum_1^v {}_s \frac{2k_s \sqrt{R_s^2 + m^2}}{m} \left\{ \log R - \pi \sum_1^\infty {}_n \frac{i \, H_1^n\left(\frac{inR}{m}\right) J^n\left(\frac{inR_s}{m}\right)}{J^n\left(\frac{inR}{m}\right)} J^n\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right) \cos \frac{n}{m} (\varrho_2 - \alpha_s) \right\}.$$

Per i punti esterni al cilindro si ha invece

$$(17) \quad W = -V = \sum_1^v \frac{2k_s \sqrt{R_s^2 + m^2}}{m} \left\{ \log \varrho_1 - \pi \sum_1^\infty i \, H_1^n\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right) J^n\left(\frac{inR_s}{m}\right) \cos \frac{n}{m} (\varrho_2 - \alpha_s) \right\},$$

coincidendo naturalmente le due espressioni per $\varrho_1 = R$.

Fisica. — *Intorno ad alcuni semplici strumenti per l'esatta verificazione dell'ora.* Nota di G. Guglielmo, presentata dal Socio P. Blaserna.

1. Allorchè si determina l'istante del mezzogiorno vero locale o in generale quello del passaggio d'una stella al meridiano col metodo delle altezze corrispondenti e facendo uso del sestante, si può (come è noto e trovasi indicato nei trattati di Astronomia e di Navigazione) fissare gli specchi del sestante in una posizione conveniente e poi giunto il tempo opportuno, orientare ed inclinare il cannocchiale in modo che nel suo campo si trovino le due immagini della stella prodotte l'una per riflessione sugli specchi, l'altra sull'orizzonte artificiale (oppure la stella e l'orizzonte naturale) ed attendere che le due immagini coincidano e ripeter poi l'operazione quando la stella trovasi dall'altro lato del meridiano. Il contatto delle due immagini avviene quando l'altezza della stella sull'orizzonte è uguale all'angolo degli specchi (o al doppio di quest'angolo se ci si riferisce all'orizzonte naturale), e la media dell'ora esatta dei due contatti nel tempo dell'orologio dà l'ora esatta

nel tempo suddetto del passaggio della stella al meridiano; la differenza fra quest'ora e quella dedotta dagli annuarî astronomici dà l'errore delle indicazioni dell'orologio adoperato.

Operando in tal guisa, non solo si evitano gli errori nell'apprezzamento dell'angolo, ma sia la graduazione che le altre parti dello strumento, ad eccezione del cannocchiale e degli specchi, divengono inutili; quindi se lo strumento deve servire unicamente alla verificazione dell'ora, lo si può molto facilmente costruire fissando davanti ad un buon cannocchiale, in modo stabile e nella posizione conveniente, due specchietti rigorosamente piani e così le cure e la spesa che sarebbero necessarie per la costruzione e l'acquisto di un buon sestante possono essere o risparmiate o impiegate più utilmente nella parte ottica dello strumento.

2. Se i due specchietti sono fissati ben stabilmente e protetti in modo che la loro posizione relativa e rispetto all'obbiettivo del cannocchiale rimanga rigorosamente immutata per un tempo indefinito (ciò che non sarebbe possibile in un sestante senza rinunziare agli altri suoi usi e renderlo inutile come sestante), non è necessario ripetere spesso l'osservazione di entrambi i suddetti contatti delle immagini, il secondo dei quali avviene di solito ad un'ora molto incomoda, mentre il primo dopo un certo tempo avviene di giorno ed è inosservabile. Difatti, poichè per effetto del moto annuo del sole sulla sfera celeste l'istante di ciascuno dei suddetti contatti anticipa giornalmente, nel tempo medio, di 3 minuti e 55,9 secondi, la differenza fra questo anticipo e quello realmente osservato per mezzo dell'orologio dà la variazione giornaliera dell'errore dell'orologio o la somma di queste variazioni se fra le osservazioni di uno stesso contatto scorsero parecchi giorni.

Inoltre, determinato una volta accuratamente coll'osservazione di entrambi i contatti l'istante del passaggio al meridiano d'una stella secondo l'orologio e determinato così l'errore di questo, si potrà dedurre l'ora esatta corretta di ciascuno dei suddetti contatti nel giorno dell'osservazione e quindi ottenere quella dei giorni successivi o precedenti col togliere o aggiungere $3^m\ 55^s,9$ per giorno e solo ad intervalli molto più lunghi si potrà eseguire a scopo di verifica l'intera determinazione.

Anche nel modo seguente si può determinare l'ora esatta coll'osservazione d'un solo dei contatti delle immagini d'una stella qualsiasi e paragonarla con quella osservata sull'orologio, purchè la posizione degli specchi rimanga immutata.

3. Se si determina previamente ed accuratamente l'intervallo di tempo fra gl'istanti dei due contatti delle immagini d'una stella, servendosi d'un orologio di cui si conosca la variazione giornaliera dell'errore, se si corregge questo intervallo per l'effetto di tale variazione e lo si riduce prima in tempo siderale e poi in angolo, si avrà il doppio dell'angolo orario t della stella nell'istante di ciascun contatto e si potrà ricavare l'altezza h della stella

sull'orizzonte, ossia l'angolo degli specchi, mediante la solita formula:

$$\operatorname{sen} h = \operatorname{sen} L \operatorname{sen} \delta + \cos L \cos \delta \cos t$$

dove L e δ sono la latitudine locale e la declinazione della stella.

Reciprocamente, noto h si potrà colla stessa formula ricavare t per una stella qualsiasi di cui sia nota la declinazione e calcolare quindi l'istante esatto in tempo medio nel quale deve avvenire il contatto delle due immagini. Se la posizione degli specchi rimane immutata, il valore di h determinato esattamente una volta varrà indefinitamente.

4. Un altro modo d'operare che richiede bensì l'osservazione di due contatti delle immagini, i quali però possono succedersi a breve intervallo e che inoltre non richiede nè la previa esatta determinazione di h, nè l'assoluta fissità della posizione degli specchi, altro che nel breve intervallo suddetto, consiste nell'osservare e determinare coll'orologio gl' istanti del contatto delle immagini di due stelle diverse scelte in modo che essi contatti si succedano a breve intervallo, che le due stelle si trovino ai due lati del meridiano e che di entrambe siano note l'ascensione retta e la declinazione. Fra i moltissimi casi di coppie di stelle che soddisfanno a queste condizioni citerò Vega ed Arturo che nella latitudine di Cagliari (39° 13′) raggiungono quasi contemporaneamente l'altezza di 60° sull'orizzonte, mentre la prima sorge e l'altra declina; così pure Altair ed Arturo raggiungono quasi contemporaneamente l'altezza di 45°; in entrambi i casi le due osservazioni devono succedersi immediatamente, e dopo eseguita la prima, basta appena il tempo per cambiar la posizione e l'orientazione del cannocchiale ed accingersi alla seconda.

Essendo δ e δ' le declinazioni delle due stelle, la suddetta relazione dà:

$$\operatorname{sen} h = \operatorname{sen} L \operatorname{sen} \delta + \cos L \cos \delta \cos t = \operatorname{sen} L \operatorname{sen} \delta' + \cos L \cos \delta' \cos t'$$

dove h si può lasciare indeterminato e t e t' sono incognite per determinare le quali si ha inoltre:

$$\frac{t - t'}{15} + A - A' = T - T', \text{ ossia: } t - t' = \varepsilon$$

dove A ed A′ sono le ascensioni rette delle due stelle, T e T′ i tempi siderali dei due contatti e T — T′ l'intervallo di tempo fra i medesimi, osservato coll'orologio e ridotto in tempo siderale; esso a causa della sua brevità non richiede di solito correzione per la variazione dell'errore dell'orologio.

Da questa uguaglianza si ottiene: $\cos t \cos t' + \operatorname{sen} t \operatorname{sen} t' = \cos \varepsilon$, e ponendo $\cos t = x$, $\cos t' = y$, $\cos \varepsilon = a$, si ricava: $x^2 + y^2 - 2axy + a^2 - 1 = 0$. Dalla prima equazione si ricava inoltre: $y = Mx + N$, essendo $M = \operatorname{tang} L (\operatorname{sen} \delta - \operatorname{sen} \delta') : \cos \delta'$, ed $N = \cos \delta : \cos \delta'$, e quindi sostituendo si ottiene:

$$x^2 (1 + M^2 - 2aM) + x (2MN - 2aN) + N^2 + a^2 - 1 = 0.$$

Risolvendo questa equazione si ottengono due valori di segno contrario di $\cos t$, ossia due valori di t uno minore l'altro maggiore di 90°; è facile riconoscere quale convenga in ogni singolo caso sia dal suo segno, sia dall'ora dell'osservazione, sia dal valore di h che gli corrisponde.

Così p. es. il 16 agosto 1904, Altair raggiunse ad est del meridiano l'altezza di circa 45° a ore XX $2^m 20^s$ dell'orologio (M. E. C.) ed Arturo raggiunse ad ovest l'altezza rigorosamente uguale alle $XX^h 6^m 20^s$. Era quindi $T - T' = 4^m 0^s,65$ siderali, e siccome $A - A' = 5^h 34^m 51^s$ ne risulta: $t - t' = 84° 42' 54'',7$, e poichè $\delta = 8° 37' 13'',2$, $\delta' = 19° 41' 1'',4$ si ottiene:

$$1,90925\, x^2 - 0,31042\, x - 0,96527 = 0$$

donde: $x_1 = \cos t_1 = 0,79695$, e $t = 37° 9' 37'',5$ ossia $2^h 28^m 14^s$ di tempo medio (valore che concorda esattamente col semi intervallo di tempo fra gli istanti dei due contatti delle immagini di Altair in due lati del meridiano osservati direttamente). Ne risulta per l'istante del primo contatto in tempo medio dell'Europa centrale $XX^h 2^m 10^s$ e per la correzione dell'ora indicata dall'orologio -10^s concorde col valore ottenuto cogli altri metodi. L'altro valore di x ossia di $\cos t$ è $-0,63437$ corrispondente a $t_2 = 140° 37' 39''$ e ad $h = -23° 1' 22''$ cioè quando Altair era sotto l'orizzonte.

5. Finalmente se si applica il metodo delle altezze corrispondenti a stelle che passano molto vicine allo zenith e si dispongono gli specchi ad angolo poco minore di 90°, si può ridurre pressochè a zero l'intervallo di tempo fra le due osservazioni senza che perciò diminuisca l'esattezza colla quale si determina l'istante di ciascun contatto come diminuirebbe se si volesse diminuire il suddetto intervallo per stelle che passano lontano dallo zenith. Col sestante comune questo metodo non si potrebbe seguire fuorchè riferendosi all'orizzonte naturale e disponendo gli specchi a 45°, altrimenti occorre o modificare la disposizione degli specchi in modo facile ad immaginare, o adottare il semplice strumento che verrà descritto in seguito ed al quale precipuamente si riferisce ciò che segue.

L'esattezza con cui è possibile determinare l'istante del contatto delle due immagini dipende dalla durata di questo contatto, la quale è data dal quoziente del diametro delle immagini diviso per la velocità relativa colla quale esse si muovono; questa è uguale al prodotto dell'ingrandimento del cannocchiale per il doppio della velocità ($dh° : dt° = - \cos L \operatorname{sen} a$ essendo a l'azimut della stella) colla quale varia l'altezza. Il diametro delle immagini per effetto di diffrazione è uguale a $13'' : 2r$ se $2r$ è il diametro dell'obbiettivo, quindi la durata suddetta esprimendo h in secondi d'arco e t in secondi di tempo sarà:

$$\theta = 13'' : 15\, I \cos L \operatorname{sen} a = k : \operatorname{sen} a$$

se I è l'ingrandimento prodotto dal cannocchiale e k una costante per una data latitudine e un dato cannocchiale.

Questa durata e l'esattezza della determinazione per questo rispetto, sono inversamente proporzionali a sen a, sono massime per $a = 90°$ e decrescono prima lentamente poi sempre più rapidamente quando a decresce da 90° a 0°.

Dal solito triangolo sferico Polo-Zenith-Stella si ricava per questo azimut:

$$\text{sen}\, a = \cos\delta\ \text{sen}\, t : \cos h$$
$$\text{cotg}\, a = \text{cotg}\, t\ \text{sen L} - \text{tang}\,\delta \cos \text{L} : \text{sen}\, t$$

ed appare dalla prima di queste relazioni che sen a si può far crescere col far decrescere δ a partire da 90° fino a 0° e col far crescere t fino a 90°. È però chiaro anche senza ricorrere alle suddette relazioni, che sarà sempre $a < 90°$ sen $a < 1$ per le stelle che culminano a nord dello zenith (per le quali $\delta > \text{L}$) perchè esse non possono mai venire a trovarsi esattamente ad est od ovest dell'osservatore, ma si trovano sempre alquanto a nord. Dalle suddette relazioni si potrebbe ricavare il valor massimo possibile di sen a (per un dato valore di δ) ed i relativi valori di h e t. Così pure è chiaro che per le stelle la cui declinazione è di segno contrario della latitudine (nell'emisfero boreale per $\delta < 0$) è praticamente impossibile che durante ciascuna osservazione sia $a = 90°$ perchè in tal caso sen t è negativo, $t > 90°$ e la stella trovasi sotto l'orizzonte.

Ad eccezione di questi casi e quindi allorchè δ è compresa fra 0° ed L, è possibile e certamente vantaggioso che sia $a = 90°$ nel qual caso sen $a = 1$ cotg $a = 0$ e le suddette relazioni divengono:

$$\text{sen}\, t = \cos h : \cos\delta \qquad \cos t = \text{tang}\,\delta : \text{tang L}$$

Ciò posto sarà comodo per l'osservatore che t sia piccolo, ciò che si può ottenere scegliendo δ uguale o poco diverso da L (poichè il decremento di sen a al disotto di 1 sarebbe piccolo): il valore di t per una stella di cui sia noto δ si ricava dalla seconda relazione ed il corrispondente valore di h dalla prima.

L'intervallo $2\,t$ fra le due osservazioni diverrebbe nullo quando fosse $\delta = \text{L}$, $h = 90°$, tuttavia ciò non è rigorosamente e praticamente realizzabile, sia perchè occorrerebbero due strumenti uguali (o un doppio strumento) orientati in senso opposto per osservare i due contatti che avverrebbero simultaneamente, sia perchè usando l'orizzonte artificiale, lo strumento o lo specchio si farebbero ombra e l'immagine prodotta da esso orizzonte sarebbe occultata.

Nell'apparecchio sottodescritto se l è la lunghezza della proiezione dello specchio sull'asse ottico del cannocchiale e D la distanza dell'orizzonte artificiale, l'angolo h degli specchi dovrà differire d'un angolo $\varepsilon = l/2\,\text{D}$ da 90° perchè i raggi provenienti dalla stella e riflessi dall'orizzonte cadano liberamente sullo specchio relativo. Se fosse $l = 2$ cm., $2\,\text{D} = 2000$ cm. sarebbe $\varepsilon = 0{,}001$ e per $\text{L} = 45° = \delta$ s'avrebbe $2\,t = 2\,\varepsilon : \cos\delta = 0{,}002 : 0{,}7 =$

$0{,}0029 = 10'$ ossia l'intervallo di tempo fra i contatti sarebbe solo di 40 secondi. Se lo strumento fosse mobile facilmente e regolarmente attorno ad una verticale passante pel centro dell'orizzonte artificiale, dopo osservato un contatto si potrebbe rapidamente invertire l'orientazione da Est ad Ovest senza che le due immagini uscissero dal campo e senza che fosse quindi incerto, o fosse causa di perdita di tempo, il ritrovarle. Lo strumento formerebbe così una specie di strumento dei passaggi valevole solo per le stelle che passano vicino allo zenith ma che avrebbe il non piccolo vantaggio di non richiedere nè vista libera a Nord e Sud, nè una specola, nè una esatta orientazione previamente determinata, ma solo un'apertura in alto; inoltre l'orizzonte artificiale collocato a grande profondità sotto il cannocchiale sarebbe certamente sottratto all'azione del vento. Potrebbe altresì esser d'uso comodo un doppio strumento con due cannocchiali diretti l'uno ad Est l'altro ad Ovest con un unico oculare ad essi perpendicolare; così si eviterebbe il cambiamento di orientazione del cannocchiale; nel campo dell'oculare apparirebbero due coppie d'immagini avvicinantisi.

6. Un modo di collocare ed usare i due specchi il quale offre parecchi vantaggi per la facilità della costruzione, per la stabilità degli specchi, per la compattezza e simmetria dello strumento, per la comodità dell'uso e per l'estensione degli angoli misurabili, consiste nel collocare uno degli specchi dinanzi alla parte superiore dell'obbiettivo sul quale rifletta nella direzione dell'asse principale i raggi provenienti dalla stella e l'altro specchio sotto del primo, dinanzi alla parte inferiore dell'obbiettivo sul quale riflette i raggi della stella riflessi dall'orizzonte artificiale; è utile che i due specchi siano ben adiacenti in modo che la striscia intermedia non riflettente e quindi inutile sia minima.

Anche in questo caso come in quello del sestante, le immagini di due stelle (o di una stella e della sua immagine sull'orizzonte artificiale) coincideranno quando la distanza angolare delle stelle sia uguale al doppio dell'angolo degli specchi e il cannocchiale sia convenientemente diretto, e se i due specchi (o prismi rettangoli) fossero portati da alidade mobili su di un cerchio graduato ed attorno all'intersezione dei due specchi, lo strumento potrebbe servire alla misura degli angoli come il sestante ed i cerchi di Borda ed altri.

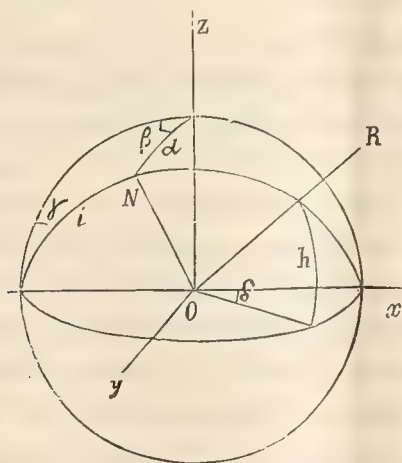
Per lo scopo attuale essendo importante l'immutabilità della posizione degli specchi, è opportuno usare come tali due faccie adiacenti di un prisma massiccio di vetro; si ha così l'inconveniente che quando convenga osservare con un diverso angolo occorre cambiar prisma o diedro ed avere tanti prismi o diedri quanti sono gli angoli coi quali si vuole osservare, ma d'altra parte si ha il vantaggio della assoluta costanza di ciascuno di questi angoli e della facile collocazione. Le immagini sono bensì un po' deboli, ma è tuttavia possibile, anche con cannocchiali di piccola apertura, di osservare le stelle di

3ª grandezza, mentre per quelle di 1ª grandezza tale indebolimento, sopprimendo i riflessi, rende le immagini più nette. A questo strumento si riferisce specialmente il metodo sopradescritto per le stelle che passano in vicinanza dello zenith.

Quando i due specchi sono affatto invariabilmente connessi fra loro e col cannocchiale, essi possono essere disposti comunque purchè inviino entrambi sull'obbiettivo i raggi riflessi dall'esterno; difatti, se si suppone invertita la direzione nella quale vanno i raggi, questi allorquando escono dall'obbiettivo parallelamente all'asse ottico del cannocchiale, dopo riflessi dai due specchi acquisteranno un determinato angolo di divergenza e reciprocamente due stelle (o una stella e la sua immagine sull'orizzonte artificiale) che abbiano una distanza angolare uguale a tale angolo produrranno nel campo del cannocchiale immagini coincidenti purchè questo sia convenientemente disposto; la necessaria orientazione, inclinazione e rotazione attorno all'asse ottico possono esser facilmente ottenute e ritrovate mediante mirini o cercatori collocati opportunamente.

7. Essendo data la posizione qualsiasi degli specchi, è utile poter calcolare la direzione e l'angolo dei due raggi che dopo essere riflessi rispettivamente da uno degli specchi divengono parallelli all'asse ottico del cannocchiale e producono una sola immagine, o ciò che è lo stesso la direzione e la distanza angolare dei centri dei due campi del cannocchiale.

Se si prendono come assi coordinati l'asse ottico Ox del cannocchiale, una orizzontale Oy ad esso perpendicolare ed una perpendicolare ad en-

trambi Oz, e se la perpendicolare ON ad uno degli specchi fa l'angolo α colla Oz e la sua proeizione sul piano xy fa l'angolo β con Ox, l'asse ottico farà con questa perpendicolare un angolo i che sarà l' angolo di riflessione del raggio, il piano d'incidenza sarà inclinato d'un angolo γ sul piano xz ed i e γ saranno dati dalle relazioni:

$$\cos i = \text{sen}\ \alpha \cos \beta \qquad \text{tang}\ \gamma = \text{tang}\ \alpha\ \text{sen}\ \beta.$$

Inoltre la direzione del raggio incidente sarà data dall'angolo h che esso fa col piano xy e dall'angolo δ che la sua proiezione su xy fa coll'asse ottico Ox e sarà:

$$\text{sen } h = \text{sen } 2i \ \cos \gamma \qquad \text{tang } \delta = \text{tang } 2i \ \text{sen } \gamma.$$

Le stesse formule possono servire per i raggi incidenti sull'altro specchio distinguendo con un apice sulle stesse lettere i nuovi angoli che corrispondono ai precedenti; l'angolo Δ dei due raggi sarà dato dalla relazione:

$$\cos \Delta = \cos h \ \cos h' \ \cos (\delta - \delta') - \text{sen } h \ \text{sen } h'$$

Nel caso di un prisma le cui faccie formino un angolo A si ha inoltre la relazione:

$$\cos A = \cos \alpha \ \cos \alpha' + \text{sen } \alpha \ \text{sen } \alpha' \ \cos (\beta - \beta').$$

8. La posizione del prisma rispetto al cannocchiale per varî rispetti più favorevole si ha quando lo spigolo o intersezione delle faccie riflettenti è perpendicolare all'asse ottico quindi $\beta = \beta' = o$. In questo caso il prisma può rotare attorno ad esso spigolo senza che l' angolo di divergenza dei campi varî, poichè ciascuno dei campi ruoterà nello stesso senso d'un angolo doppio di quello della rotazione del prisma. Se invece il prisma ruotasse attorno all'asse ottico del cannocchiale, i due campi ruoterebbero d'un ugual angolo nello stesso senso e l'angolo di divergenza rimarrebbe lo stesso, tuttavia perchè le immagini di stelle, la cui distanza angolare sia uguale alla divergenza dei campi, coincidano, occorrerà che coincidano i piani rispettivi d'incidenza ossia che lo spigolo del prisma sia perpendicolare al piano passante per le due stelle e lo strumento.

Così nel caso d'una stella e della sua immagine nell'orizzonte artificiale, perchè le due immagini prodotte dagli specchi possano coincidere, bisogna che lo spigolo sia esattamente orizzontale, ma una piccola deviazione dall'orizzontalità, uguale per es. ad ε $(= \beta - \beta')$, si riconosce facilmente perchè la congiungente le due immagini non è verticale e s'inclina sempre più a misura che esse s'avvicinano e passano ad una distanza orizzontale $(h + h')$ Iε l'una dall'altra, tanto maggiore quanto maggiore è la divergenza dei due campi, l'ingrandimento del cannocchiale e la deviazione suddetta. Si rimedia quindi molto facilmente a questa deviazione, facendo ruotare alquanto lo strumento attorno all'asse ottico, per es., mediante una delle viti di livello del sostegno, finchè le due immagini avvicinantisi appaiano e si mantengano sulla stessa verticale.

Finalmente, se il prisma ruotasse alquanto attorno alla perpendicolare allo spigolo ed all'asse ottico in modo che pur essendo soddisfatta la precedente condizione ed essendo quindi $\beta = \beta'$, questo angolo crescesse alquanto a partir da zero, h ed h' e quindi la divergenza dei due campi decrescerebbero ed il contatto delle suddette immagini avverrebbe per una minor altezza della stella sull'orizzonte. Tuttavia siccome per ipotesi e per costruzione β

e β' sono o piccolissimi o nulli, si ha $\cos i = \operatorname{sen} \alpha$, $\cos i' = \operatorname{sen} \alpha'$, $h = \pi - 2i$ $h = \pi - 2i'$, $\frac{d(h+h')}{d\beta} = -2\ (\operatorname{tang} \alpha + \operatorname{tang} \alpha')\ \operatorname{sen} \beta$. Quindi se α ed α' non sono molto vicini a 90° una piccola variazione di β produrrà una variazione notevolmente minore di $h+h'$. Così nel caso più sfavorevole che fosse $\alpha = \alpha' = 45°$, cioè $A = 90°$, se β variasse da 0° ad 1° (ciò che corrisponderebbe ad uno spostamente nello spigolo di 0,17 mm, per centimetro e non sarebbe ammissibile dal punto di vista tecnico) h varierebbe press'a poco di 1′ d'arco, ossia 4 secondi di tempo.

Si può quindi ammettere che l'angolo di divergenza dei campi prodotto dalle faccie riflettenti d'un prisma quando lo spigolo è perpendicolare all'asse ottico e le faccie sono press'a poco simmetriche rispetto ad esso, rimane praticamente costante per un dato prisma anche se questo viene occasionalmente tolto dal cannocchiale e poi rimesso, oppure se viene collocato, colle debite cure, dinanzi ad un altro cannocchiale.

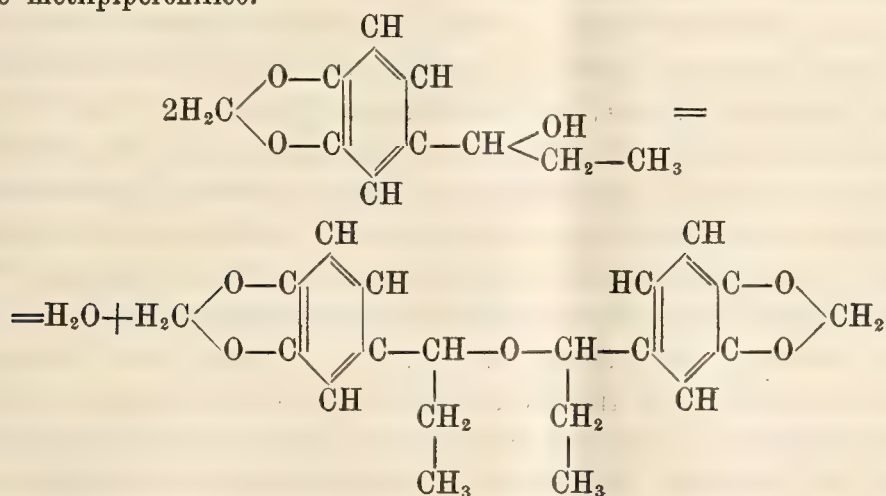
In una prossima Nota descriverò alcuni particolari della costruzione di questo strumento ed alcune osservazioni fatte col medesimo.

Chimica. — *Sull'etere etilpiperonilico*. Nota di EFISIO MAMELI, presentata dal Socio E. PATERNÒ [1].

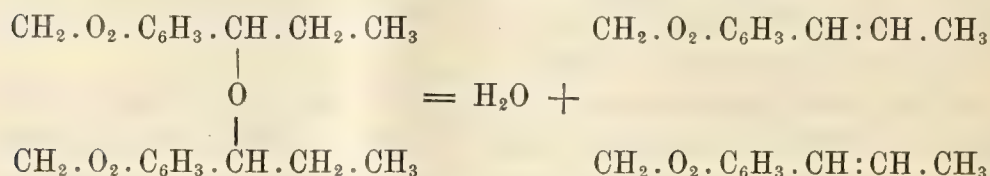
Ho ottenuto quest'etere con lo stesso processo di formazione, che ho descritto per il suo omologo inferiore [2] e cioè per eterificazione spontanea dell'alcool secondario corrispondente.

L'alcool etilpiperonilico, che ho già descritto in una Memoria precedente, insieme ad alcuni suoi derivati [3], abbandonato a sè ancora impuro, va lentamente eterificandosi col meccanismo di azione, di cui parlai descrivendo l'etere metilpiperonilico.

$$2\,H_2C{<}{}^{O-C}_{O-C}\!\!\left(C_6H_2\right)C-CH{<}{}^{OH}_{CH_2-CH_3} =$$

$$= H_2O + H_2C{<}{}^{O-C}_{O-C}\!\!\left(C_6H_2\right)C-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\underset{CH_2}{\underset{|}{CH}}}-O-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\underset{CH_2}{\underset{|}{CH}}}-C\left(C_6H_2\right){}^{C-O}_{C-O}{>}CH_2$$

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Cagliari, novembre 1904.
[2] Rend. Accad. Lincei, 1904, *13*, I, 717. Gazz. chim. ital., 1904, *34*, II, 70.
[3] Rend. Accad. Lincei, 1904, *13*, II, 315. Gazz. chim. ital., 1904, *34*, II.

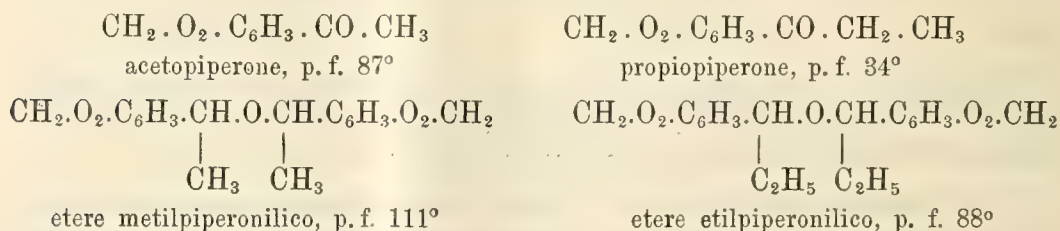
Che si ottenga veramente un corpo a funzione eterea viene dimostrato, oltre che dalla perfetta analogia di formazione che esso presenta con l'etere metilpiperonilico, dall'analogia di comportamento chimico, compresa l'inattività rispetto ai reattivi ordinari dell'ossigeno ossidrilico e carbonilico. Come il suo omologo inferiore, esso, per effetto del calore, si scinde nell'idrocarburo non saturo corrispondente — l'isosafrolo — e acqua

$$\begin{array}{c} CH_2.O_2.C_6H_3.CH.CH_2.CH_3 \\ | \\ O \\ | \\ CH_2.O_2.C_6H_3.CH.CH_2.CH_3 \end{array} = H_2O + \begin{array}{c} CH_2.O_2.C_6H_3.CH:CH.CH_3 \\ \\ CH_2.O_2.C_6H_3.CH:CH.CH_3 \end{array}$$

Noterò che il punto di fusione dell'etere etilpiperonilico è più basso di quello del suo omologo inferiore. Questo fatto non è nuovo nel gruppo dei derivati del piperonal e ricorderò che esso si riscontra anche confrontando l'acetopiperone con il propiopiperone:

$CH_2.O_2.C_6H_3.CO.CH_3$
acetopiperone, p. f. 87°

$CH_2.O_2.C_6H_3.CO.CH_2.CH_3$
propiopiperone, p. f. 34°

$$\begin{array}{c} CH_2.O_2.C_6H_3.CH.O.CH.C_6H_3.O_2.CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$$
etere metilpiperonilico, p. f. 111°

$$\begin{array}{c} CH_2.O_2.C_6H_3.CH.O.CH.C_6H_3.O_2.CH_2 \\ | \quad\quad | \\ C_2H_5 \quad C_2H_5 \end{array}$$
etere etilpiperonilico, p. f. 88°

Parte sperimentale.

L'alcool etilpiperonilico, fu ottenuto decomponendo con acqua e acido acetico il prodotto della reazione tra piperonal e ioduro di magnesio-etile in soluzione eterea [1]. Dopo separazione dello strato acquoso, la soluzione eterea dell'alcool si purifica sbattendola a lungo con soluzione acquosa di bicarbonato sodico, onde allontanare l'eccesso di acido usato per la decomposizione del composto organo-magnesiaco, poi con soluzione concentrata di bisolfito sodico, che asporta il piperonal rimasto inalterato, indi nuovamente con bicarbonato sodico, per scacciare l'eccesso di anidride solforosa. Infine la si dissecca su cloruro di calcio e si scaccia il solvente a b. m. Il residuo oleoso così ottenuto trattiene oltre un poco di etere, anche delle tracce di sali inorganici e abbandonato liberamente a sè, va a mano a mano divenendo sempre più denso e meno scorrevole, nello stesso tempo che il colorito giallo diventa più intenso. Dopo quindici giorni circa, si notano, in seno al liquido, delle nubecole bianche tenuissime, che vanno crescendo di giorno in giorno e che finiscono per depositarsi al fondo del pallone, sotto forma di leggero strato

[1] L. cit.

gelatinoso bianco. Questo strato va acquistando aspetto cristallino e, dentro lo spazio di un mese, finisce per occupare quasi tutta la massa del liquido.

Filtrando alla pompa e lavando con etere, si ottiene una massa cristallina leggermente paglierina, omogenea, che, purificata per ripetute cristallizzazioni dalla benzina, o meglio dall'alcool, si presenta come una sostanza bianca, cristallizzata in piccoli prismi, fondenti a 88°.

Oltre che nei due solventi nominati, l'etere etilpiperonilico è solubilissimo in etere solforico e in ligroina, dai quali cristallizza con forme dendritiche, ed anche in cloroformio e in piridina, dalla quale l'acqua riprecipita la sostanza inal terata. È poco solubile nell'acido acetico ed è insolubile nell'acqua, negli idrati e nei carbonati alcalini.

La combustione della sostanza seccata nel vuoto, mi dette i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2102: H_2O gr. 0,1238, CO_2 gr. 0,5393.

	Trovato °/°	Calcolato per $C_{20}H_{22}O_5$
C	69,97	70,14
H	6,58	6,48

Ho determinato il peso molecolare col metodo crioscopico, in soluzione benzenica ed ho ottenuto le seguenti cifre:

Solvente	Sostanza	C	Δ	P. M.
gr. 7,3349	0,0634	0,864	0°,142	298,15
	0,1157	1,577	0°,250	309,09
	0,2432	3,316	0°,500	324,97

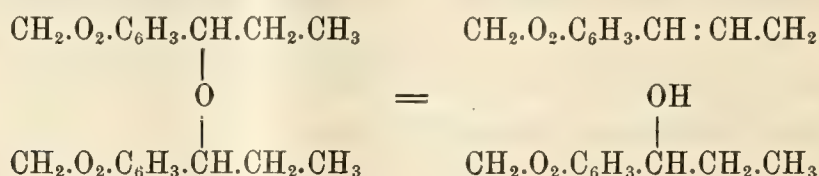
Per $C_{20}H_{22}O_5$ si calcola P. M. = 339,60.

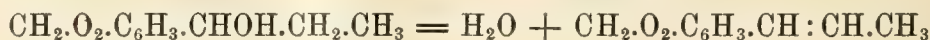
Il corpo ottenuto non riduce il nitrato d'argento ammoniacale e riduce debolmente il liquore di Fehling. Con il cloruro di benzoile e con la fenilidrazina non si combina. Con acido solforico concentrato, i cristalli dell'etere etilpiperonilico si colorano in rosso scuro, mentre il liquido assume un'intensa colorazione rosso-sangue, che, dopo qualche ora, si trasforma in violetto. L'acido nitrico concentrato scioglie l'etere in questione con reazione energica, sviluppando calore e dando luogo ad abbondanti vapori nitrosi. Trattando con acqua la miscela, precipita un nitroderivato, di cui non mi sono occupato per ora.

Riscaldando l'etere anche a pressione ridotta, esso si decompone. Sulle pareti fredde dell'apparecchio si depositano numerose gocce di acqua, mentre distilla un liquido che, all'odore, si riconosce subito per isosafrolo e che infatti fu identificato come tale, sia per il suo punto di ebollizione a temperatura ordinaria, 246-248°, sia per mezzo della formazione del picrato, ot-

tenuto dalla mescolanza delle soluzioni alcooliche dei componenti e che fonde a 73° [1].

Il meccanismo della decomposizione dell'etere etilpiperonilico per effetto del calore è identico a quello ammesso per il suo omologo inferiore e che ho illustrato quando descrissi questo corpo. In una prima fase, l'etere si scinde nell'alcool e nell'idrocarburo non saturo corrispondenti e cioè alcool etilpiperonilico e isosafrolo:

$$\begin{array}{ccc} CH_2.O_2.C_6H_3.CH.CH_2.CH_3 & & CH_2.O_2.C_6H_3.CH:CH.CH_2 \\ | & & \\ O & = & OH \\ | & & | \\ CH_2.O_2.C_6H_3.CH.CH_2.CH_3 & & CH_2.O_2.C_6H_3.CH.CH_2.CH_3 \end{array}$$

Questa scissione era stata già osservata per altri eteri complessi, ma in questo caso la reazione non si arresta a questo punto, perchè l'alcool così formatosi, essendo instabile a temperatura elevata [2], si scinde a sua volta, dando un'altra molecola di idrocarburo e una molecola di acqua:

$$CH_2.O_2.C_6H_3.CHOH.CH_2.CH_3 = H_2O + CH_2.O_2.C_6H_3.CH:CH.CH_3$$

per cui i prodotti finali della reazione sono isosafrolo e acqua.

Questo processo di decomposizione, già interessante per sè stesso, concorre inoltre a dimostrare la costituzione dell'etere etilpiperonilico.

Geologia. — *Sulla stratigrafia del Vulcano Laziale.* Nota dell'ing. Enrico Clerici, presentata del Socio V. Cerruti.

Allorquando le numerose osservazioni fatte nella Campagna Romana mi condussero a concludere che le molteplici formazioni vulcaniche, malgrado l'aspetto tanto diverso col quale ci si presentano, potevano essere classificate stratigraficamente, scelsi due località una a nord di Roma, l'altra a sud perchè, studiate con molto dettaglio, servissero come sicura base di riferimento per le ulteriori ricerche la prima per la regione Sabatina, l'altra per la regione Laziale.

Tali studî di dettaglio, la cui pubblicazione rimonta ormai ad un decennio [3], mi permisero di stabilire definitivamente l'ordine col quale si

(1) Rend. Acc. Lincei, 1904; *13*, II, 184.

(2) Rend. Accad. Lincei, 1904, *13*, II, 319. Gazz. chim. ital., 1904, *34*, II,

(3) Clerici E., *Sopra un giacimento di diatomee al Monte del Finocchio o della Creta presso Tor di Valle,* Boll. Soc. Geol. It. vol. XII (1903), fasc. 4; *Notizie intorno ai tufi vulcanici della via Flaminia dalla valle del Vescovo a Prima Porta,* Rend. R. Accad. Lincei, cl. sc. fis. mat. e nat., 1° sem. fasc. 2°, 1894; *Considerazioni sopra i*

formarono taluni tipi di roccie. Tutte le osservazioni successive non hanno fatto che confermarlo.

Quanto all'area sulla quale s'erge il sistema vulcanico Laziale fin dal 1897 avevo verificato palmo a palmo sul terreno la serie stabilita ([1]), ed estese le conclusioni relative, in tutta la vasta zona che va da Valle Oscura, fra Mentana e S. Angelo Romano, a Decima e Castel Romano ([2]).

Successivamente ho compiuto, collo stesso dettaglio, lo studio di tutta la zona, che per brevità chiamerò littorale, la quale va dalla foce del Tevere ad Anzio. Dovendo ancora ritardare la pubblicazione di queste ricerche riassumo frattanto i principali risultati, ponendoli a confronto con analoghe osservazioni fatte nella zona settentrionale.

Rammento che la serie che avevo stabilita si compone dei seguenti elementi: *Tufo granulare*, *Pozzolana rossa*, *Conglomerato giallo*, *Pozzolana nera e tufo litoide*, *Conglomerato incoerente e formazione detta del Tavolato*.

Mostrai inoltre ([3]) che almeno quattro livelli distinti di sedimenti a diatomee possono alternarsi con gli elementi della detta serie.

Ciò premesso comincerò col dire che il tufo granulare si può seguire per lunghi tratti a Malpasso, Contumaci, Decima, Trigoria, Castel Romano, Monte di Leva, Petronella, Prattica di Mare, Pian di Frasso, nel fosso della Moletta vicino alla tenuta Buonriposo fin presso Carroceto, nel fosso di Tor S. Lorenzo, nei fossi di Cavallomorto. È un complesso di strati o banchi che dalla forma propriamente litoide vanno a quella propriamente granulare, con variazioni a pallottole pisolitiche, con variazioni terrose od argillose. Dapertutto è possibile trovare livelli ricchissimi di filliti, quasi sempre le stesse

---

tufi vulcanici a nord di Roma fra il fosso della Crescenza e quello della Torraccia, id. fasc. 7°; *Sulla origine dei tufi vulcanici al nord di Roma*, id. fasc. 8°; *Ancora sulla origine e sulla età dei tufi vulcanici a nord di Roma*, id., fasc. 12°.

([1]) Non ignoro che già da altri autori era stato descritto l'ordine di successione dei tufi in una od in altra sezione o tentata anche la correlazione di più sezioni; ma una serie completa che fosse generalizzabile non era stata nè definita, nè preveduta; tanto vero che in pubblicazioni posteriori alle mie, e dalle quali erano da aspettarsi utili ammaestramenti, i rispettivi autori mostrano di non essersi capacitati della serie, oppure confondono ancora i più chiari membri della stessa. Devesi per altro a titolo di merito ricordare il colonnello Verri che nelle sue *Note per la storia del vulcano Laziale* (Boll. Soc. Geol. It., vol. XII [1903], fasc. 1 e 3), ha impostato esattamente il problema stratigrafico portandovi un largo contributo di importanti osservazioni, non da tutti giustamente apprezzate, e nelle *Osservazioni sulla successione delle roccie vulcaniche nella Campagna di Roma* (Boll. Soc. Geol. It., vol. XVII [1898], fasc. 1-2) ha riassunto la serie dei prodotti eruttati dal vulcano laziale.

([2]) *Sopra i terreni di Decima presso Roma*, Boll. Soc. Geol. It., vol. XVI, (1897), fasc. 2.

([3]) *Contribuzione alla conoscenza dei capisaldi per la geologia dei dintorni di Roma*, Rend. R. Acc. Lincei, 1° sem., 1901, fasc. 3°.

specie: *Laurus nobilis* Lin., *Hedera helix* Lin., *Ilex aquifolium* Lin., *Taxus baccata* Lin., *Ruscus aculeatus* Lin., filliti che nelle stesse condizioni si trovano, nella zona settentrionale, a Valle Oscura, a Ferronea ed a Torre dei Sordi. Altre località pel tufo granulare sono Monte Sacro, Vigne Nuove, Portonaccio, Pratolungo, Castel Arcione, Inviolatella.

Gli affinamenti argillosi chiari, interposti a taluni banchi sono frequentemente diatomeiferi, così, per esempio, al Malpasso, nella valle della Selcetta ([1]), a Petronella, ai fossi di Cavallomorto. Lo stesso fatto si verifica anche a nord, per esempio, fra Marco Simone e Ferronea ([2]).

La pozzolana rossa si estende ovunque, con potenza molto diversa; a Tor de Cenci, Selcetta, Castel Romano, Mandriola, Schizzanello, Prattica, Campo Selva, Campo Jemini, dintorni di Ardea, Buonriposo, Vaccareccia, fossi di Cavallomorto, Conca. A nord sono ben noti i giacimenti di Salone, Lunghezza, quelli numerosi ai lati della via Tiburtina; a Casal de' Pazzi, Marco Simone, Mentana, Pratolungo, dintorni di Ponte Lungo della Foce, S. Vittorino, Ponte Terra.

Il conglomerato giallo ricopre la pozzolana rossa, con spessori molto variabili. Grande sviluppo ha nei pressi della Mandriola, ove la strada, in trincea, mostra una delle più chiare sezioni illustranti parte della serie, dalla pozzolana rossa, che è nel fosso sotto il ponte, alle pozzolane ricoprenti il tufo litoide e, discendendo il fosso, si può raggiungere anche il tufo granulare. Il conglomerato giallo è reperibile, per indicare soltanto località estreme, a Malpasso, Carroceto, Cavallomorto. È pure visibile, colla potenza di tre a quattro metri, dentro il fosso dell' Incastro a poco più di un chilometro da Ardea. Affinandosi diviene talvolta diatomeifero, così pel fosso del Diavolo, a circa 3 km. da Tor S. Lorenzo, ove abbondano pure resti di *Elephas antiquus*, *Bos*, *Rhinoceros*.

A nord il conglomerato giallo può ravvisarsi sulla via Tiburtina presso ponte Mammolo, a Sette Camini; a Ponte Lungo della Foce.

Le pozzolane nere o bigie con scorie nere ed il tipico tufo litoide sono ancora più facilmente reperibili, non essendo necessario che il terreno sia profondamente solcato da vallate per vederli. Nella zona littorale prevalgono alle Vittorie, a Pescarella, ad Ardea, a Vallelata.

Nell'abitato di Ardea il tufo litoide sostiene un'argilla a diatomee di acqua dolce, lo stesso avviene al Trafusino e verso Malafede ([3]). Alla estre-

([1]) Presso il fontanile della Selcetta è visibile per buon tratto una corrente di leucitite non ancora indicata sulle carte geologiche, nè menzionata da altri.

([2]) Altri notevoli giacimenti diatomeiferi ho trovato a Procoio vecchio sulla via Flaminia, nelle vicinanze di Riano, a Torre Redicicoli, alla cantoniera di Casa Cotta presso Passo Corese, a Mentana.

([3]) Sono pure da ricordarsi, pei confronti, i giacimenti diatomeiferi della Sedia del Diavolo, di Casale Mangani presso Vigne Nuove, di Pietralata e di Ponte Mammolo.

mità della collinetta di Campo Jemini vi è invece un materiale tripolaceo con diatomee salmastre, giacimento unico nel genere in tutta la zona littorale.

Posteriore al tufo litoide, ma talvolta connessa al medesimo, è la pozzolana bigia o rossastra con scorie rossastre la cui potenza sembra aumentare avvicinandosi al gruppo dei crateri.

Risalendo le trincee della via ferrata di Marino, si constata agevolmente che il peperino, tanto della forma chiamata ceneri, ricca di proietti calcarei e di brani di argilla pliocenica, quanto la forma litoide o peperino propriamente detto, è posteriore alla anzidetta pozzolana. Ciò è dato di constatare anche lungo la strada Frattocchie-Cecchina, nonchè a Casale Abbruciato fra la Falcognana e Paglian Casale.

Un lembo di tale formazione potrebbe ravvisarsi anche a S. Procula ove contiene numerose impronte vegetali al contatto con la sotto giacente marna a molluschi continentali e incrostazioni travertinose.

Per brevità ho accennato soltanto ad alcuni dei molti giacimenti diatomeiferi, de' quali parlerò a suo tempo. Avvicinandosi al gruppo dei crateri diminuisce la loro frequenza e la loro entità. Si notano qualche volta forme d'affinamento che, sebbene sprovviste di diatomee, possono ancora collegarsi od equipararsi per la loro origine a quei materiali che ne contengono; in altri casi rappresentano il suolo vegetale negli intervalli di quiete del vulcano.

Nella zona littorale, oltre agli accennati materiali diatomeiferi, ai membri superiori della serie si frappongono delle sabbie ricche di augite che, in gran parte, possono considerarsi di formazione eolica in vicinanza del mare.

Le notizie brevemente riassunte in questa Nota valgono in modo speciale per tutta la parte ad ovest di una retta tirata da Nettuno a Palombara Sabina; valgono pure per la parte ad est quantunque non interamente studiata in dettaglio.

Nella insellatura della falda laziale coi monti Prenestini le più basse quote del terreno sono già tanto elevate e le valli non bastantemente profonde per mostrare, con la desiderata frequenza, i membri più bassi della serie. Nondimeno ciò è possibile da Palestrina a Cave ove i tufi più antichi sono ricchi di resti vegetali (1). Ma se talvolta si raggiunge taluno dei membri più bassi della serie non è possibile vedere al disotto i terreni pliocenici o perchè asportati prima delle eruzioni o perchè giacenti a quote notevolmente più basse che non nella parte occidentale.

In questa parte terreni pliocenici a fossili macroscopici si trovano a Monterotondo (2), a Mentana e Valle Oscura, intorno ai Cornicolani, a Torre

(1) Abbondanti resti vegetali ho raccolto nei tufi di S. Gregorio da Sassola e Casape.

(2) Incontro, alla destra del Tevere, al bivio della via Tiberina per Riano.

Lupara, a Ferronea: nella zona littorale fra Prattica e Campo Selva, località affatto nuova [1] e poi a Tor Caldara ed Anzio.

Più spesso il tufo granulare si vede riposare su sabbioni quarzosi giallastri direttamente o con intercalazioni argillose a *Cardium Lamarcki* e poche altre specie, come per esempio a Trigoria e al fontanile presso la diruta Mola di Castel Romano, che certamente sono più recenti delle argille delle località poc'anzi indicate.

Non mancano località ove il tufo granulare riposa su sedimenti d'acqua dolce. Sono già noti quelli di Ponte Nomentano, del fosso della Cecchina, dell'interno di Roma, delle Tre Fontane, della via Ostiense, di Capo di Bove, ecc.

Al Malpasso, nello scavo d'un tombino per la nuova strada rinvenni argilla diatomeifera con *Castor fiber* Lin. ed abbondanza di *Planorbis corneus* Lin., *Bythinia tentaculata* Lin., *Limnaea palustris* Müll., ecc.

Difficilmente in una ristretta località può vedersi completa tutta la serie; però non è difficile di connettere sul terreno le sezioni naturali o artificiali che ne mostrino una parte, e di completarle a vicenda.

La mancanza di uno o più elementi della serie in qualche località deve essere attribuita per solito alla erosione e non può costituire obbiezione contro la reale esistenza della serie stessa.

Zoologia. — *Ricerche sulla riproduzione dei Flagellati* [2]. II. *Processo di divisione delle Triconinfe*. Nota preliminare della dott. ANNA FOÀ, presentata dal Socio GRASSI.

In una precedente Nota preliminare il prof. Grassi ed io abbiamo esposto i risultati a cui eravamo pervenuti nello studio del processo di divisione delle Joenie.

Durante le vacanze estive, nell'assenza del prof. Grassi, assorto in altre occupazioni, ho continuato il lavoro da me sola ed ho potuto seguire il processo di divisione di altra forma affine di Flagellati.

Comunico brevemente i risultati finora ottenuti.

La forma di cui mi sono occupata è la *Trichonympha agilis* Leidy, parassita dell'intestino del *Termes lucifugus*.

Debbo subito notare che, come si è verificato per le Joenie, anche nelle

(1) Le stesse argille giallastre si ritrovano pure sul fianco della collina di Campo Ascolano presso Prattica. Argilla azzurra a globigerine, di tipo vaticano, si vede sotto il ponte del fosso della Vaccareccia.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Anatomia comparata della R. Università di Roma.

Triconinfe sotto uno stesso nome si comprendono in realtà due forme nettamente distinte, che per ora denomino rispettivamente forma maggiore e forma minore.

La *Trichonympha agilis*, forma maggiore, è quella minutamente descritta dal prof. Grassi nel 1889, nella opera sua e del dott. Sandias: *Costituzione e sviluppo della Società dei Termitidi* [1], sì che io mi limito a precisare alcuni particolari lasciati allora indeterminati.

Mantenendo il paragone fatto dal Grassi tra l'estremità anteriore del corpo del Flagellato ed una bottiglia, aggiungerò che nei preparati coloriti coll'ematossilina ferrica di Heidenhain, il canalicolo costituente il lume del collo della bottiglia si colora in nero, come pure si colorano in nero due granuli alla base del canalicolo stesso, al disopra del protoplasma granuloso. A volte invece di due granuli soli se ne colorano parecchi, e si colora pure un altro corpicciuolo situato nella parte superiore del canalicolo, nella posizione che occuperebbe il turacciolo della bottiglia.

A volte si colorano solamente i granuli ed il canalicolo no.

Trattando una *Triconinfa* con una soluzione di acido acetico piuttosto concentrata, tutta la parte corrispondente alle pareti del collo della bottiglia si dilata enormemente fino ad assumere la stessa larghezza del corpo del Flagellato. La sostanza che riempie il collo della bottiglia, col suo corpicciuolo terminale, resta però intatta, aderente al protoplasma granuloso sottostante.

Il significato da darsi a queste parti è molto incerto. Di questi granuli non vedo più traccia durante la divisione.

Come disse il Grassi, il nucleo è sostenuto da una specie di cestello. Questo cestello però non è isolato in mezzo protoplasma, i filamenti che lo compongono, filamenti jalini pieghevoli, non elastici, si attaccano con un estremo tutt' intorno alla base della bottiglia, ad intervalli uguali, molto regolarmente, sì che viene a costituirsi una sorta di fondo della bottiglia stessa.

Tutto questo apparato di sostegno del nucleo può essere paragonato al collare delle Joenie.

La striatura longitudinale delle Triconinfe è data da solchi in cui si inseriscono i flagelli.

Tali solchi si vedono specialmente bene durante la divisione, perchè il corpo del Flagellato si rigonfia ed i solchi appariscono più evidenti.

La zona di ectoplasma omogeneo che si trova al disotto dei flagelli presenta una striatura finissima, che deve essere ulteriormente studiata, perpendicolare alla superficie libera.

[1] Sull'argomento è ritornato nel 1897 il Porter senza tener conto di quanto aveva osservato il Grassi, ma di ciò nel lavoro in esteso.

Non ho finora trovato nulla che possa interpretarsi come micronucleo, nè come zona cromidiale, o cromidî.

L'altra forma di *Trichonympha*, che denomino forma minore, differisce poco dalla precedente; le differenze però sono ben determinate. Se ne distingue principalmente per la forma tondeggiante, per le dimensioni in complesso minori, e perchè la zona striata è molto più corta sì che il cestello ed il nucleo si trovano in avanti.

Già il Grassi aveva notato in alcuni individui questa differenza senza attribuirle un'importanza speciale, ma che si tratti di forme aventi un significato diverso è confermato dal fatto che nella forma minore e nella forma maggiore il processo di divisione non avviene nella stessa maniera. Forse questa circostanza è dipendente in parte da ciò, che, relativamente alla quantità di protoplasma, il nucleo della forma minore è considerevolmente più piccolo di quello della forma maggiore.

Un'altra differenza assai piccola ma pure costante, è la seguente; nella forma minore al di sotto del nucleo si vedono le estremità libere dei fili che compongono il cestello, mentre questi estremi non si vedono nella forma maggiore.

Divisione della forma minore.

Al principio del processo di divisione, il cestello di sostegno del nucleo si decompone, vale a dire i filamenti che per un estremo erano intrecciati o riuniti, si separano gli uni dagli altri e si vedono, a così dire, pendenti nel protoplasma, sempre restando attaccati coll'altro estremo alla base della bottiglia. Il nucleo allora sale in alto, non so bene per quale processo e viene a trovarsi in fondo al collo della bottiglia.

Il tubolo, il collo e la zona flagellata si dividono ben presto in due parti, che a me sembrano eguali. Le due metà si allontanano l' una dall'altra; e tra l'uno e l'altro tratto della zona striata viene a trovarsi una parte di protoplasma, naturalmente senza flagelli, che le tiene separate.

Tutto il Flagellato in tal modo viene ad assumere una forma subtondeggiante.

Appena le due metà del tubolo, costituente il collo della bottiglia, cominciano ad allontanarsi, tra l' una e l'altra si vede comparire un fuso acromatico, i cui estremi sono nella posizione occupata dai granuli, di cui sopra, nell' individuo in riposo; di tali granuli però non mi riuscì di vedere più traccia.

Questo fuso, a fibre continue, omologo a quello della Joenia (fuso esterno) si trova al di fuori della membrana nucleare, non so se in un infossamento come nella Joenia (fig. 1).

Oltre a questo fuso se ne forma un altro che sembra manchi nella Joenia, costituito da filamenti sottilissimi che si originano anch'essi nei punti in cui

termina il fuso esterno, e penetrano per una interruzione della membrana nucleare fino a contatto coi cromosomi (fig. 2). Lo denomineremo perciò fuso interno, notando che le sue fibre sono incomplete, che corrisponde al così detto fuso costituito da due semifusi, e che i suoi estremi sono fuori del nucleo.

Una formazione simile è stata descritta nella Noctiluca dal Calkins, colla differenza che nella Noctiluca agli estremi del fuso esistono due grandi sfere attrattive e centrosomi, che non trovo nella Triconinfa.

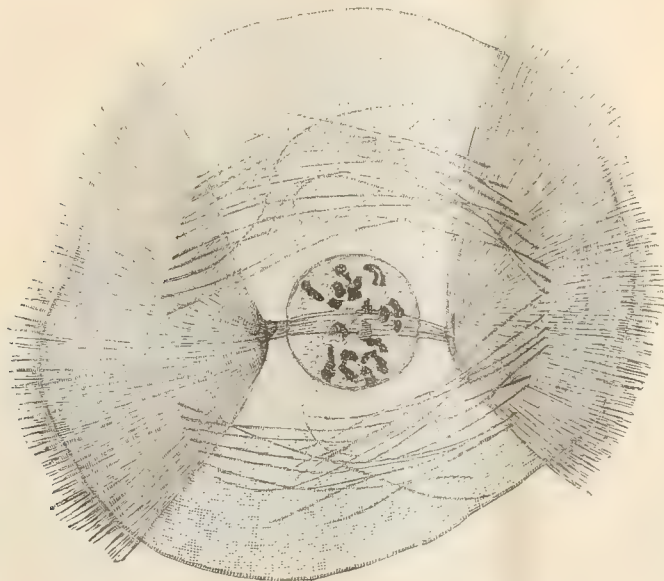



Fig. 1. — Parte superiore di *Trichonympha agilis, forma minore*, durante la divisione. La cromatina del nucleo è divisa in tanti cromosomi. Al di sopra del nucleo si vede il fuso esterno, non si distingue ancora il fuso interno. I grossi fili che si intrecciano (nella figura risultano disposti superiormente ed inferiormente al nucleo) sono i fili che costituivano il cestello, prima che cominciasse il processo di divisione. I filamenti sottili, a destra e a sinistra della figura sono i flagelli. L'area flagellata evidentemente è divisa in due metà distanti l'una dall'altra.

Proseguendo il processo di divisione il fuso esterno si allunga e si assottiglia, poi si divide a metà, e prima che i due individui si siano separati è già scomparso.

La cromatina, nel nucleo allo stato di riposo, è costituita da grossi granuli tutti uguali disposti molto regolarmente.

In seguito sembra che si formi un gomitolo, ma non è facile determinare la cosa con precisione, perchè la sostanza cromatica nei miei preparati appare accumulata verso la parte centrale, e forma una massa che si colora intensamente.

A volte, verso la periferia, si vedono filamenti acromatici che vanno verso la membrana e su di essi si trovano granuli di cromatina. Tutto questo processo sarà meglio precisato nel lavoro in esteso.

Ad un dato momento si presentano nel nucleo tanti cromosomi ben distinti, grossi e corti, disposti senza ordine apparente (fig. 1).

Successivamente questi cromosomi si dispongono in due serie, si allungano e si assottigliano. A ciascuno di essi si attacca almeno un filamento del fuso interno, destinato, se si accolgono le interpretazioni date da autorevoli istologi, a trascinarli ai due poli del nucleo (fig. 2).

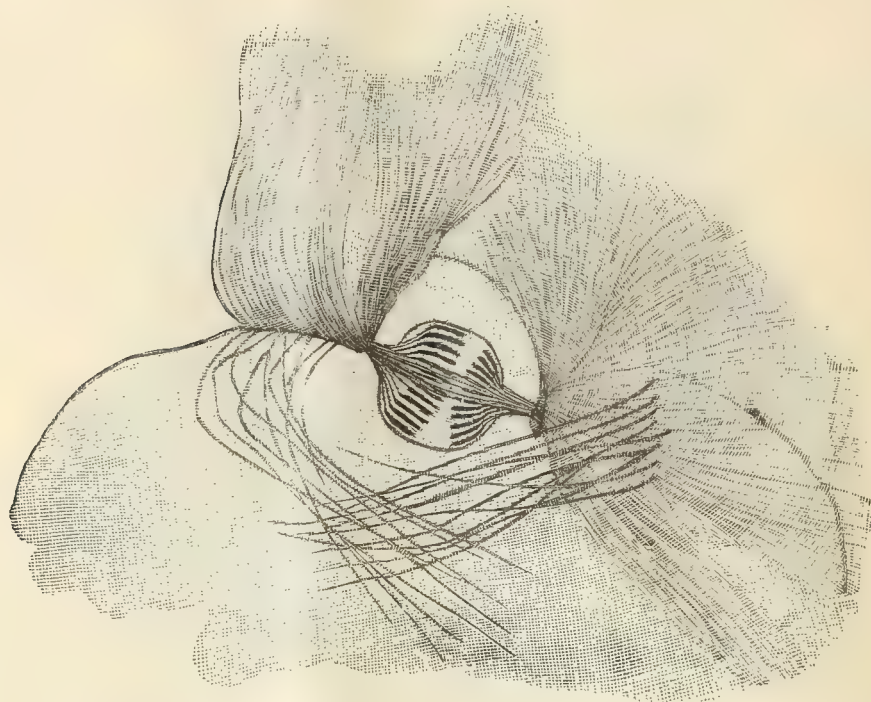



Fig. 2. — Stadio ulteriore di divisione della forma rappresentata nella figura 1. I cromosomi sono disposti in due serie. Ad un estremo di ciascuno di essi, si vede un filamento del fuso interno. Per il resto, cfr. la spiegazione della figura precedente.

Non ho mai veduto una divisione longitudinale dei cromosomi, nè del gomitolo.

In tutto questo periodo il nucleo è aumentato molto di volume ma persiste ancora la membrana cellulare.

In seguito anche la membrana si divide in due, si formano così due nuclei e si separano i due individui.

I nuovi individui appena formatisi per divisione si riconoscono molto facilmente per i seguenti caratteri (fig. 3): la cromatina del nucleo è ancora disposta in cromosomi allungati ma nettamente separati gli uni dagli altri; persistono ancora i filamenti del fuso interno, ma come ho già detto è scomparsa ogni traccia del fuso esterno; non è ancora formato il cestello di so-

stegno del nucleo, ma una parte dei filamenti dell'antico cestello si vedono nel protoplasma; la zona striata non è completa, come non è ben costituito il collo della bottiglia.

Secondo ogni probabilità, gli altri flagelli e gli altri fili del cestello, necessari a completare l'individuo, si formano di nuovo.

Fig. 3. — *Forma minore.* Individuo da poco formatosi per divisione.

Divisione della forma maggiore.

Il processo di divisione della *Trichonympha agilis* forma maggiore è caratterizzato sopratutto dalla mancanza di distinti cromosomi.

La figura acromatica è la stessa che nel caso precedente. Si forma anche qui un fuso esterno ed un fuso interno incompleto. I filamenti che compongono questo secondo fuso sono più corti, perchè le due metà dell'individuo si allontanano meno, il nucleo aumenta meno di volume e la cromatina riempie quasi tutto lo spazio intranucleare; perciò alcune volte in alcune posizioni essi si vedono con difficoltà, ma altre volte sono evidentissimi.

Del tutto differente invece è la figura cromatica. La cromatina che allo stato di riposo presenta la stessa disposizione nelle due forme, nella forma maggiore, prima ancora che sia incominciata la divisione in due del collo e della zona striata, quando il nucleo occupa ancora la sua posizione normale, forma un gomitolo, non molto compatto, assai evidente. In seguito dopo la formazione del fuso, in questo gomitolo avviene una divisione longitudinale (fig. 4). Si ha così un filo doppio, cioè due fili, ciascuno dei quali si ripiega parecchie volte su sè stesso.

Molto probabilmente nella divisione uno dei fili cromatici va a corrispondere ad uno dei nuclei figli e l'altro all'altra. Precisare come avvenga la separazione delle due metà del filo primitivo, è cosa molto ardua; quel che è certo è che non si formano cromosomi distinti e che il gomitolo apparisce diviso in due metà (fig. 5).

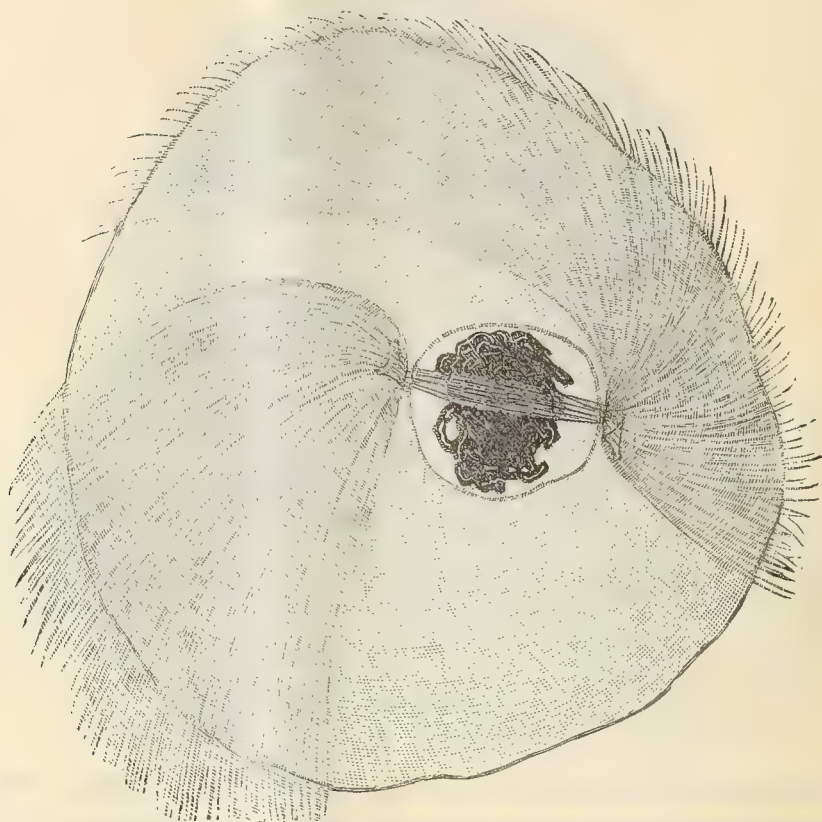



Fig. 4. — Parte superiore della *Trichonympha agilis, forma maggiore,* durante la divisione longitudinale del gomitolo cromatico. Non si vedono i fili componenti il cestello, perchè, per la lunghezza maggiore dell'area flagellata, si trovano al di sotto del tratto rappresentato nella figura.

I filamenti di ciascuna metà del fuso interno si vedono attaccati rispettivamente a ciascuna metà del gomitolo in una zona limitata: il filo del gomitolo nei punti in cui si inseriscono i fili del fuso interno, si presenta ripiegato. A questo punto avviene la divisione della membrana nucleare. Prima ancora che i due individui si separino, si vedono due nuclei ciascuno con un gomitolo, e non più superficiali.

La diversità del processo di divisione in forme tanto affini che la dif-

ferenza tra l'una e l'altra sfugge a una osservazione superficiale, prova chia-

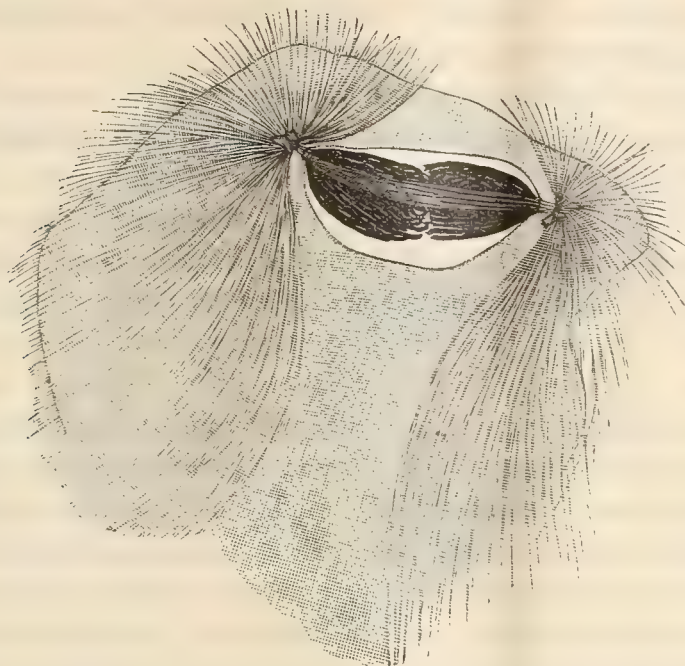



Fig. 5. — *Forma maggiore*, durante la separazione delle due metà del gomitolo. Il fuso interno cortissimo, in questa figura, si confonde cogli estremi del fuso esterno.

ramente un'altra volta che bisogna andare assai cauti nell'interpretazione dei fenomeni della carioderesi.

Zoologia. — *Il cranio dei Teleostei in rapporto al loro genere di vita.* Nota di Felice Supino, presentata dal Socio B. Grassi.

Dall'epoca nella quale si riteneva che negli abissi marini facesse difetto la vita, fino ad oggi, le nostre conoscenze sulle grandi profondità marine sono di molto progredite e specie dopo i celebri viaggi del Challenger (1872-1877), del Washington (1881), della Vettor Pisani (1882-1885), della Valdivia (1898-99) e di altri ancora, non solo abbiamo veduto che negli abissi del mare esiste la vita, ma che si trova una fauna copiosa e caratteristica degna di tutta la nostra attenzione per il suo grande interesse.

Il fatto di riscontrare animali a profondità così grandi, ha fatto subito venire l'idea che, date le condizioni molto diverse da quelle che si riscontrano alla superficie, specie per la mancanza quasi assoluta di correnti, di luce, per la temperatura, ma più che tutto per la grande pressione, gli esseri

che si trovano a queste considerevoli profondità presentassero caratteri speciali e nella loro organizzazione differenze notevoli rispetto a quelli che vivono alla superficie. Ciò che infatti avviene per molti animali o parti di loro. Ma ora si tratta di vedere se queste differenze si riscontrano in tutte le parti dell'organismo ed in qual misura.

Io già da qualche tempo mi occupo dello studio del cranio dei Teleostei allo scopo sia di portare un contributo alla craniologia comparata di questo gruppo di animali, sia di vedere appunto se la profondità abbia una qualche influenza sulle ossa del cranio e sulla relativa quantità di cartilagine da questi pesci posseduta [1]. Devo qui far notare che mi sono per queste ricerche sempre servito di esemplari adulti e fra questi dei più grandi che mi è stato possibile avere.

Dopo che Gegenbaur pubblicò il suo pregevole studio sull'*Alepocephalus rostratus* [2], si potè pensare che la grande quantità di cartilagine posseduta da questa forma, fosse dovuta alle condizioni d'ambiente, alla profondità nella quale essa vive, si trattasse perciò di un fenomeno secondario. Gli studî a questo riguardo furono tutt'altro che numerosi, e nessuno ha mai cercato di definire la quistione. L'aver pescato delle forme di profondità che possedevano abbondante cartilagine e le cui ossa del cranio si presentavano molto più esili rispetto a quanto si riscontra nelle forme di superficie, aveva in certo modo confermata l'ipotesi che si trattasse di fenomeni secondarî dovuti all'ambiente. Per cui il concetto che si aveva dei pesci che vivono a grande profondità, era che possedessero maggior quantità di cartilagine rispetto a quelli di superficie e che le ossa in generale si presentassero più assottigliate ed esili. Tantochè si era già pensato a fenomeni di genestasi dovuti appunto all'influenza dell'ambiente. Ed alcuni fatti sembrerebbero confermare questa ipotesi. Così per esempio se noi osserviamo il cranio dell'*Hoplostethus mediterraneus* vediamo subito che le ossa sono in sommo grado esili e trasparenti, e che d'altra parte la cartilagine primitiva è molto abbondante. Confrontando questo cranio con quello dell'*Holocentrum samara* che appartiene alla stessa famiglia *Berycidae* ma che però vive alla superficie, si nota subito la differenza, perchè questo ha ossa più robuste e cartilagine molto scarsa. Però se noi estendiamo lo studio, vediamo che le cose non procedono sempre allo stesso modo. E prima di entrare in particolari, cerchiamo di porre bene la questione.

[1] Ebbi già occasione di accennare a questo problema in occasione del IV Congresso zoologico tenutosi in Rimini nel 1903, ma allora mi limitai solo ad enunciare qualche conclusione senza entrare in alcun particolare, ciò che è oggetto della presente Nota.

[2] Gegenbaur, *Ueber das Kopfskelet von Alepocephalus rostratus*. Morph. Jahrb. 4 Bd. Suppl. Heidelberg, 1878.

Noi dobbiamo pensare che se forme affini ma viventi le une a gran profondità, le altre alla superficie presentano condizioni differenti rispetto alla quantità di cartilagine, ciò andrebbe con ogni probabilità dovuto riferire a condizioni speciali dell'ambiente; ma se nello studio delle varie forme si riscontrasse che non esiste alcun rapporto tra la quantità di cartilagine posseduta da una data forma e la profondità alla quale essa vive e che forme affini presentano le stesse condizioni rispetto alla quantità di cartilagine, sia che vivano alla superficie o a grande profondità, allora il fenomeno dovrebbe considerarsi come primitivo.

Più esteso che sarà lo studio delle forme e maggior probabilità avremo di avvicinarci alla soluzione del problema; intanto però si può, esaminando alcune famiglie, farci un'idea generale del come procedano le cose. Giova intanto notare che tutti quelli che si sono finora occupati di ricerche anatomiche sul cranio dei Teleostei tenendo conto della cartilagine, hanno preso in considerazione quasi esclusivamente forme appartenenti ai Malacotteri, lasciando da parte gli altri ordini di Teleostei. Ora dal punto nostro di vista, ciò non può condurci alla soluzione del problema, poichè essendo i Malacotteri forme meno evolute che non gli Acantotteri, sarà difficile il giudicare se l'abbondante quantità di cartilagine che si trova nel loro cranio, sia dovuta al fatto dell'essere questi pesci relativamente bassi rispetto alla loro organizzazione, oppure debba considerarsi come un prodotto dell'ambiente, della profondità cioè alla quale essi si trovano. Quelle invece che potranno darci un criterio più esatto sono le forme più evolute, gli Acantotteri, nei quali la cartilagine si presenta relativamente più scarsa e dove confrontando forme affini viventi alla superficie e negli abissi, possiamo farci un più esatto giudizio. È dunque in queste forme che noi dobbiamo specialmente fare le nostre ricerche.

Riferendomi ora all'esempio sopra riportato, se noi esaminiamo due forme appartenenti allo stesso ordine degli Acantotteri, alla stessa famiglia *Berycidae*, l'*Hoplostethus* e l'*Holocentrum*, delle quali la prima vive a 592 metri circa di profondità [1], la seconda alla superficie, vediamo che esiste una notevole differenza tra il cranio di queste due forme. Il cranio dell'*Hoplostethus* è, come ho già accennato, costituito di ossa sottili e trasparenti e la cartilagine è molto abbondante; quello dell'*Holocentrum* si presenta invece più robusto, le ossa sono più spesse e la cartilagine è assai scarsa [2]. Ciò dunque farebbe ritenere

[1] Supino F., *Morfologia del cranio dei Teleostei - Berycidae.* Lux. Roma, 1904.

[2] La profondità alla quale si trova una data forma è stata desunta dallo studio di varie opere e specialmente dall' « *Oceanic Ichthyology di George Brown Good and Tarleton H. Bean* » dalla « *Introduction to the Study of Fishes di Günther* » e dall'opera di Grassi sui *Murenoidi* non ancora pubblicata e da lui gentilmente messa a mia disposizione.

che le condizioni speciali nelle quali si presentano queste due forme fossero dovute all'ambiente, e che perciò la quantità di cartilagine posseduta dall'*Hoplostethus* fosse un fenomeno secondario da attribuirsi probabilmente a genestasi od arresto di sviluppo.

Ma se noi estendiamo lo studio e prendiamo a considerare altre famiglie di Acantotteri, noi vediamo che le cose non procedono sempre allo stesso modo. Esaminiamo per esempio la famiglia *Percidae* nella quale si trovano forme viventi a profondità ed alla superficie. Così la *Perca fluviatilis* è forma di superficie; il *Pomatomus telescopium* invece arriva fino alla profondità di 600 metri. Si hanno perciò in questa famiglia due forme che hanno un *habitat* molto diverso: la *Perca* alla superficie, il *Pomatomus* a profondità. Ebbene se noi compariamo il cranio di queste due forme, noi osserviamo che le ossa si presentano grosse e spesse tanto nell'una che nell'altra e a questo riguardo non sapremmo vedere fra le due una differenza apprezzabile. Vediamo ora come si comporta la cartilagine. Secondo quanto abbiamo sopra esposto, sembrerebbe che dei due, il *Pomatomus* dovesse esser quello che presenta maggior quantità di cartilagine poichè esso vive a grande profondità, mentre la *Perca* è di superficie, ma le cose vanno tutte all'opposto, poichè la *Perca* è invece quella che ne presenta di più. Le differenze non sono grandi ma però sempre apprezzabili. Se noi poi esaminiamo il cranio delle varie forme costituenti la famiglia *Percidae* nella quale si trovano condizioni di *habitat* le più svariate, vediamo che in esse la cartilagine si presenta presso a poco disposta nello stesso modo e nella stessa quantità relativamente alla proporzione dei varî cranî, qualunque sia la condizione di vita di queste forme, sia che si tratti del *Pomatomus* che è di profondità, come del *Labrax* o della *Perca* che sono di superficie ed in ogni caso, ripeto, è la *Perca* quella che ne presenta un po' di più, mentre essendo forma di superficie, ne dovrebbe presentare quantità molto minore rispetto alle altre e specialmente al *Pomatomus* (1).

Si potrebbe pensare che la *Perca* conservasse la cartilagine più delle altre forme, per essere un pesce di acqua dolce; in altre parole potrebbe venire il sospetto che l'acqua dolce avesse il potere di conservare questo carattere primitivo più di quanto possa fare l'acqua marina. Ma anche questa ipotesi, del resto non suffragata da alcun fatto positivo e che io accenno solo per scrupolo di ricerca, non mi sembra probabile anche per questa circostanza, che cioè forme viventi nelle acque dolci e forme viventi nel mare pure appartenenti alla stessa famiglia, non presentano a questo riguardo differenza di sorta. Io ho esaminato, fra le altre, due specie appartenenti alla stessa famiglia ed allo stesso genere, e cioè il *Cottus gobio* che vive nei fiumi, ed il *Cottus scorpius* che vive nel mare. Ebbene nessuna differenza apprezzabile, data la relativa proporzione del cranio, esiste fra loro nei ri-

(1) Supino, F., *Morfologia del cranio dei Teleostei - Percidae* Lux. Roma, 1904.

guardi della quantità di cartilagine. In ogni modo non esistono, come ho già detto, differenze marcate nei riguardi della quantità di cartilagine tra il *Pomatomus* ed il *Labrax* pur essendo questa una forma marina e non di profondità.

Un altro esempio ci è dato osservando la *Trigla lyra* ed il *Peristedion cataphractum* fra le *Triglidae*; la *Scorpaena scrofa* ed il *Sebastes dactyloptera* fra le *Scorpaenidae* (¹). La quantità di cartilagine si trova presso a poco nella stessa quantità tanto nella *Trigla* che nel *Peristedion* e nel caso essa è, quantunque non in grande proporzione, più abbondante nel *Peristedion* che nella *Trigla*, e ciò sebbene questa giunga ad una profondità di 445 metri circa, mentre il *Peristedion* si trovi generalmente alla profondità di 50-150 m. Aggiungerò di più che differenze piccolissime e appena apprezzabili esistono anche fra la stessa *Trigla lyra* e la *Trigla corax*, la prima delle quali vive, come abbiamo già detto, a 445 m. di profondità, mentre la seconda si trova generalmente in acque poco profonde (Doderlein). Anche nella *Scorpaena* e nel *Sebastes* la cartilagine si trova presso a poco nella stessa proporzione, quantunque la prima viva a poca profondità, mentre il secondo giunga alla profondità di 300 m. circa.

Se si confrontano i crani di *Lepidopus caudatus* e di *Trichiurus muticus* (²), il primo dei quali vive ad una profondità di 630 m. circa e solo raramente viene alla superficie, mentre il secondo, che si trova nei mari dell'India e della Cina, sta generalmente in vicinanza alle coste (Günther), noi arriviamo allo stesso risultato. La cartilagine è scarsa in ambedue e tra il *Lepidopus* ed il *Trichiurus*, quantunque abbiano un *habitat* così diverso, non si riscontra a questo riguardo differenza di sorta.

Per citare un altro esempio dirò che il *Macrourus trachyrhynchus* è un Anacantino che fu pescato alla profondità di 546-2550 m., e che il *Ruvettus pretiosus*, un Acantottero, vive alla profondità di 546-728 m. Ebbene il primo mentre presenta nello scheletro cefalico scarsissima cartilagine, ne ha invece abbondante nello scheletro viscerale (³). Questa condizione di cose non mi pare facilmente spiegabile, ove si ammettesse che la cartilagine fosse un prodotto della profondità, poichè non si comprenderebbe come questa avesse agito più sulle ossa dello scheletro viscerale che non su quelle dello scheletro cefalico.

Il *Ruvettus* presenta scarsa cartilagine sia nello scheletro cefalico che nel viscerale (⁴). In ambedue poi le ossa si presentano forti e robuste, e non si rivelerebbero certamente al loro aspetto esterno forme di profondità.

(¹) Supino F., *Morfologia del cranio dei Teleostei* Fam. *Triglidae* Lux., Roma, in corso di publicazione.

(²) F. Supino, *Morfologia del cranio dei Teleostei* Fam. *Trichiuridae* Lux. Roma, 1904.

(³) F. Supino, *Ricerche sul cranio dei Teleostei*, II. *Macrourus*. Ric. Lab. Anat. norm. Univ. Roma ed altri Lab. biol., vol. IX, fasc. 2, 3.

(⁴) F. Supino, ibid. III. *Ruvettus*, ibid.

Io ho potuto inoltre osservare che in alcune forme di dimensioni assai maggiori delle normali e che dovevano considerarsi come forme di età molto avanzata, la cartilagine si presentava assai più scarsa che non in altre appartenenti alla stessa specie e che pure erano adulte e relativamente di grandi dimensioni. Ciò dimostrerebbe che anche dopo che l'animale ha raggiunto lo stato adulto, la cartilagine va via via riducendosi, come del resto avviene in molti animali, e poichè si deve pensare che se mai la genestasi per effetto dell'ambiente deve aver luogo quando l'animale è ancora in via di sviluppo, così mi pare che anche questo fatto sia contrario alla ipotesi dell'arresto di sviluppo in causa della profondità alla quale vive una data forma.

Se infine noi prendiamo in considerazione anche i Malacotteri, i quali presentano generalmente abbondante cartilagine, noi osserviamo che non sempre la quantità di cartilagine che il loro cranio presenta è in diretto rapporto con la profondità alla quale vivono. Così per esempio dello *Scopelus Benoiti*, *Chauliodus Sloani* ed *Argyropelecus hemigymnus*, è il secondo quello che possiede maggior quantità di cartilagine, poi viene l'*Argyropelecus* e da ultimo lo *Scopelus*. Eppure lo *Scopelus* vive alla profondità di 4550 m., l'*Argyropelecus* a 400-2904 m. ed il *Chauliodus* a 891-4682 m. [1].

Rimarrebbero da considerare certi fatti che si riscontrano in alcuni pesci abissali e che potrebbero far pensare a condizioni speciali dovute alla profondità. Intendo parlare di quelle lacune che trovansi in varie parti del cranio di alcune forme, come ad esempio il *Macrourus* ed altre. Ora sono queste lacune, che si trovano in varie ossa o nei punti di confine fra varie ossa, dovute ad arresto di sviluppo in causa dell'ambiente abissale? Non mi sembra probabile, anche perchè esse si riscontrano pure in forme di superficie come ad esempio in alcuni *Characinidi*. È probabile, come dice anche Sagemehl a proposito dei *Characinidi* [2], che queste lacune servano a dar leggerezza alle varie ossa e quindi a tutto il cranio. In ogni modo questi sono fatti secondarî che non hanno, mi pare, grande importanza per il nostro argomento.

Studî ulteriori ci faranno apprezzare meglio questi fatti; ma da quanto ho sopra esposto si può già concludere in tesi generale che la quantità di cartilagine che si trova nei pesci viventi a profondità non è da considerarsi come un fenomeno secondario, un prodotto dell'ambiente, un arresto di sviluppo. Le condizioni così variate che abbiamo visto riscontrarsi nelle diverse

[1] F. Supino, *Ricerche sul cranio dei Teleostei*. I. *Scopelus, Chauliodus, Argyropelecus*. Ric. Lab. Anat. norm. Univ. Roma ed altri Lab. biol., vol. VIII, fasc. 3.

[2] Sagemehl, *Beitr. zur vergleich. Anat. d. Fische*. III. *Das Cranium der Characiniden nebst allg. Bemerk. über der mit einem Weber'schen Apparat versehenen Physostomenfamilien*. Morph. Jahrb. X Bd.

forme ci fanno invece pensare che nei riguardi della quantità di cartilagine non esiste una legge assoluta, ma ciascuna forma ha quella quantità di cartilagine che le è propria, indipendentemente dalla profondità alla quale essa vive. La cartilagine dovrebbe perciò nei pesci di profondità essere considerata con ogni probabilità come un fenomeno primitivo, e tutto concorre perciò a farci ritenere che la profondità ha, almeno nei riguardi della cartilagine, poca o nessuna influenza.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il prof. B. Grassi presenta, a nome dell'autore, l'opera in due volumi: *Pesche e peschiere antiche e moderne nell' Etruria marittima* del sig. Raffaele del Rosso, dandone la seguente notizia.

L'autore vorrebbe rialzare le sorti dell'acquicoltura italiana, purtroppo tanto trascurata; egli si occupa più specialmente dei laghi salsi dei quali ha studiato con cura particolare quello di Orbetello, sua patria.

Benchè non scienziato di professione, con lunghe fatiche egli ha approfondito l'argomento, e perciò le conclusioni a cui viene hanno un indiscutibile valore.

La parte molto originale della sua opera riguarda l'interpretazione da darsi a certe ruine imponenti dal lato architettonico e idraulico dell' Etruria marittima, le quali, per quanto io so, finora erano state poco studiate, e giudicate bagni marini. Il Del Rosso dimostra che sono invece *peschiere*, così la tagliata etrusca dell'Ansedonia, detta anche volgarmente Bagno della Regina. In essa l'autore vede non un bagno ma una mirabile opera costituita col taglio di durissime scogliere per mantenere sicuramente aperta la comunicazione di un bacino interno col mare e una stupenda peschiera con annesso vivaio in acqua salsa. Precisando, secondo l'autore, esisteva un grandissimo lago di acqua dolce vicino all'antica Cosa e là dove attualmente si trovano i grandi paduli di Selvanera, di Macchiatonda e di Chiarone e il piccolo lago di Burano. Oggi ancora al lago di Burano, come anche in corrispondenza ad altri laghi littoranei, si fanno le così dette sfociature, mettendoli in comunicazione col mare attraverso le rene delle dune in ore e stagioni opportune. Queste sfociature, immettendo acqua dolce nell'acqua salata, traggono dall'aperto mare nel lago frotte di spigole e di muggini spesso molto grossi.

Il Del Rosso dimostra che la tagliata dell'Ansedonia rappresentava appunto un'applicazione grandiosa di questa umile cognizione che non fa difetto a nessun pescatore. Tale tagliata costituiva un meraviglioso richiamo di acqua dolce che scendeva al mare dall'emissario del lago di Cosa e veniva con

apposita cateratta giudiziosamente regolato; questo richiamo gli Etruschi lanciavano in mare a tempo opportuno. La tagliata era, insomma, un mezzo di pesca automatica con la quale inducevano il pesce del mare a risalire nel loro lago e nei vivai costituiti lungo la spiaggia marina.

Prova inoltre l'autore che sono vere *peschiere* e *vivai salsi romani* certe « grandiose e solidissime murature che in pieno mare presso le rive, hanno sfidato i flutti delle burrasche di oltre venti secoli e sono giunte, per quanto era subacqueo, quasi intatte a noi ».

Opere di questo genere, per es., si trovano alla Santa Liberata, già Villa dei Domizi Enobarbi, sull'Argentario.

Sulla carta topografica militare questi vivai salsi di S. Liberata sono segnati come bagni di Domiziano, ed erano stati a torto giudicati « bagni marini, cantine, cammini coperti, ripostigli, ecc. ».

Occorre sapere che alla Santa Liberata mancava per i vivai marini un fiume che fornisse acque aereate, che con il suo livello, prevalente sempre su quello del mare, permettesse la totale e rapida rinnovazione delle acque dei vivai, che ne correggesse opportunamente il grado di salsedine e che infine fosse usufruibile per la pesca automatica attraendo con un filo d'acqua dolce dal mare nel vivaio torme di muggini e di spigole. Si dovette trovare un compenso a questa mancanza d'un fiume, usando delle più prossime sorgenti dell'Argentario; perciò tutto il piccolo promontorio della Santa Liberata fu trasformato in quel mirabile sistema di più o meno vaste cisterne collegate coi vivai in pieno mare, che possiamo ammirare ancora oggi.

In conclusione erano annessi alla villa dei Domizi Enobarbi, sì grandiosi vivai, come scrive il Del Rosso « per serbare spigole, muggini e pochi altri pesci, automaticamente racchiusi, con mirabile metodo di allevamento cresciuti, evidentemente non per speculazione ma per puro lusso ».

L'autore ritiene che anche nelle ville imperiali di Anzio e di Astura certi ruderi interpretati come bagni siano invece veri vivai.

Io stesso ho visitato in compagnia del Del Rosso le sunnominate località dell'Etruria marittima: le di lui interpretazioni, a mio avviso, sono essenzialmente ben fondate, e insostenibile invece quelle totalmente differenti di altri studiosi non addentro in questioni di piscicoltura. È certo che in questo, come in molti altri casi il portare nel campo archeologico cognizioni speciali tecniche, può condurre a risultati importanti e inaspettati.

L'opera del Del Rosso apparisce forse incompleta all'archeologo di professione, gli apre però, non v'ha dubbio, nuovi e inaspettati orizzonti.

Anche per l'ingegnere i ruderi studiati dal Del Rosso hanno certamente grandissimo interesse, essendo ancor oggi molto ardua impresa l'aprire bocche a mare, che come quella di Nassa presso la villa dei Domizi Enobarbi, che possano restare migliaia d'anni e senza alcuna manutenzione, libere di rene e di alghe.

Anzi il compianto senatore Cremona, col quale mi ero a lungo trattenuto su questo argomento, riteneva opportuno che gli alunni della scuola degli ingegneri, in occasione di qualche viaggio d'istruzione, visitassero le località in discorso.

Ma l'opera del Del Rosso non ha scopo speciale archeologico o idraulico; egli fa tesoro di quanto gli hanno appreso i vivai salsi degli antichi per proporre vivai di acclimatazione, dai quali la produttività dei nostri luoghi salsi potrebbe trarre moltissimi vantaggi.

Andrei troppo per le lunghe se volessi esaminare tutta l'opera; il poco che ne ho detto basta per dimostrare che il Del Rosso si è reso grandemente benemerito dell'importantissima industria della pesca, che la storia delle pesche e delle peschiere antiche deve accendere l'animo dei maremmani a emulare i prodigi dei loro antenati e che i volumi del Del Rosso meritano di essere presi in considerazione anche dagli archeologi.

Di fronte a tanti meriti svaniscono le mende che qua e là si potrebbero riscontrare.

Prima di finire mi permetto però di richiamare l'attenzione sul capitolo che riguarda le celebri anguille di Orbetello. Le anguille si distinguono in argentee dette diritte ad Orbetello, e gialle dette ivi storte.

È noto che le argentee hanno maggior valore di quelle gialle e tra le argentee quelle grosse dette capitoni, sono molto più pregiate, come tutti sanno.

Orbene a Orbetello più del 99 % delle anguille argentee non raggiungono mai la lunghezza di 50 cm., e perciò i capitoni sono molto scarsi, mentre nelle lagune venete e in tante altre località, la proporzione delle anguille argentee sotto i 50 cm. è notevolmente minore, e i capitoni sono relativamente molto più numerosi. A Orbetello v'era chi deplorava questa differenza e cercava la ragione dello strano fenomeno e non perdeva la speranza di poter trovar modo di fare ingrossare le anguille che la natura matrigna manteneva piccole.

V'era forse chi aspettava questo miracolo dalle benedizioni della chiesa, chi dalla scienza, chi dal governo, e ciò fino al giorno in cui per caso io mi trovai ad Orbetello. Quivi con somma sorpresa di tutti constatai che le anguille diritte di Orbetello sono nella proporzione di oltre il 99 % maschi, i quali, come è noto, non possono raggiungere mai 50 centimetri di lunghezza.

Così quei di Orbetello si sono dovuti persuadere che le loro anguille diritte non possono allungarsi, e un enigma è sciolto, ma se ne è sostituito un altro, cioè la ragione dell'accumularsi di tanti maschi.

Questi fatti, che io non avevo avuto ancora occasione di pubblicare, vengono debitamente citati e registrati nell'opera del Del Rosso, il quale con buon fondamento ritiene che, se si abolisse la pesca vagantiva nel lago d'Orbetello, quivi il numero dei capitoni aumenterebbe considerevolmente.

DISSERTAZIONI ACCADEMICHE
DELLE UNIVERSITÀ DI BERN E DI GIESSEN.

I. — BERN.

Allemann O. — Ueber Permanganmolybdate. Bern, 1904. 8°.

Axelrad C. — Ueber Morphologie der Colonieen pathogener Bakterien. Leipzig, 1903. 8°.

Backmund K. — Entwickelung der Haare und Schweissdrüsen der Katze. Wiesbaden, 1904. 8°.

Bandi W. — Beiträge zur Biologie der Uredineen (Phragmidium subcorticium [Schrank] Winter Puccinia Caricis montanae Ed. Fischer). Dresden, s. a. 8°.

Billwiller R. — Der Bergeller Nordföhn. (Sonder-Abd. aus den Annalen der Schweiz. Meteorol. Centralanstält. Jahrg. 1902). Zürich, 1904. 4°.

Blum A. — Ueber Silicovanadinmolybdate. Bern, 1904. 8°.

Blumberg M. — Synthese das 3. 4. Dioxy-β-Methyl-Chromons. Bern, 1904. 8°.

Breidert K. — Ueber intracerebrale Injektionen einiger Infektionsstoffe. (Sonder-Abd. aus Fortschritte der Veterinär-Hygiene). Bern, 1903. 4°.

David E. — Synthese des 2-Oxychromons und des 3-4-Dioxychromons. Bern, 1904. 8°.

Döbeli E. — Ueber die Bildung des Sekrets bei der Ozaena. Berlin, 1903. 8°.

Driessen Mareew (W. P. H. v. d.). — Ueber die Samen von Barringtonia speciosa (Gaertn). Utrecht, s. a. 8°.

Eijken P. A. A. F. — Untersuchungen von in Bern cultivirten Rhabarberrhizomen (Rheum palmatum β tanguticum und Rheum officinale Baillon). Utrecht, s. a. 8°.

Elias B. — Untersuchungen über die Struktur des Zellleibes der Ganglienzellen. Berlin, 1904. 8°.

Engel W. — Ueber Natriumphosphorvanadinmolybdate. Berlin, 1904. 8°.

Erdély A. — Ueber die Beziehungen zwischen Bau und Funktion des lymphatischen Apparates des Darmes. München, 1904. 8°.

Ferié F. — Zur Kenntnis der Fette. Bonn, 1903. 8°.

Fischer C. — Toxikologische Versuche mit Cocaïnum hydrochloricum. Stuttgart, 1903. 8°.

Gander G. — Du cancer précoce de l'estomac. La Chaux-de-Fonds, 1904. 8°.

Goldstern D. — Zur Kenntnis des Brasilins. Bern, 1903. 8°.

Haan F. — Untersuchungen über Verstärktes Ester-Dermasan (für Thiere). Stuttgart, 1904. 8°.

Hamburger R. — Ueber die paarigen Extremitäten von Squalius, Trigla, Periophthalmus und Lophius. Genève, 1904. 8°.

Heicke A. — Ein Beitrag zur Kenntnis der Weichteile der Madreporarier. Berlin, 1904. 8°.

Helmich Fritz. — Beiträge zur Kritik der Abstammungsfrage des Hausrindes mit besonderer Rücksicht auf die heutigen Niederungsschläge. Bern, 1904. 8°.

Henzerling H. — Ueber das technische sog. « Phosphorsesquisulfid ». Marburg, 1903. 8°.

Heydemann A. — Histologische Untersuchungen über das Luftblasengekröse des Schweines. Berlin, 1904, 8°.

Hirs E. — Die ätiologische Bedeutung der Oelkuchenfütterung für das Klauengeschwür beim Rinde. Berlin, 1904. 8°.

Hoffmann A. — Untersuchungen über den Einfluss der Hetolbehandlung auf die Impftuberculose der Meerschweinchen und der Kaninchen. Berlin, 1904. 8°.

Hollerbach Ch. — Linse und Corpus epitheliale im Cephalopodenauge und ihre Entwicklung. Oppenheim, s. a. 8°.

Howaldt J. — Ueber Vanadylverbindungen. Bern, 1904. 8°.

Ibel J. — Die mikroskopisch-anatomischen Veränderungen bei gelbem Galt (kontagiöse Galactophoritis) und bei der Hyperämie des Kuheuters, ferner bei der infektiösen Agalaktie der Ziege. Ueber die Milchsekretion ausserhalb der normalen Laktationszeit, speziell bei drei neugebornen Zicklein. Berlin, 1903. 8°.

Isenschmid M. — Ueber eine von Dr. Walther Volz in Sumatra gemachte Sammlung von Batrachiern. Bern, 1903. 8°.

Janower M. — Die Gattung Solenocaulon. Genève, 1904. 8°.

Jenny H. — Ueber die Beeinflussung der Jodkaliumausscheidung durch Diuretica nebst Untersuchungen über die Ausscheidung bei Nephritikern. Bern, 1904. 8°.

Jochum E. — Ueber das 1, 3-Dioxy-β-Methylchromon. Versuche zur Synthese des Kämpferols. Bern, 1904. 8°.

Jordi E. — Beiträge zur Kenntnis der Papilionaceen bewohnenden Uromyces-Arten. Jena, 1904. 8°.

Keller F. — Ueber Perkobaltmolybdate. Bern, 1904. 8°.

Kirsten A. — Die Varietäten des Bacillus oedematis maligni. Berlin, 1904. 8°.

Koritschoner F. — Untersuchungen über das Russische Pech und das Harz von Pinus palustris. Wien, 1903. 8°.

Krembs R. — Zur Kenntnis des Catechins. Bern, 1903. 8°.

Kreutzer M. — Experimentelle Untersuchungen über die antidiarrhoische Wirkung des Tannalbinum veterinarium und dessen praktische Verwertung in der Tiermedizin. München, 1904. 8°.

Kugler S. — Synthese des Isofisetins, (2′, 3′, 4′ Trioxyflavonol) Synthese des 3′, 4′ Dioxy-α-Phenylcumarins. Bern, 1904. 8°.

Kümmel H. — Die progressive Zahnkaries in Schule und Heer und die zahnhygienischen Aufgaben der Sanitäts-Behörden im Interesse der Volkswirtschaft. Berlin, 1904. 8°.

Ladame H. — Contribution à l'étude de la Mortinatalité suisse. Genève, 1904. 4°.

Leonhardt W. — Experimente und Studien zur Hirndruckfrage. Leipzig. 1903. 8°.

Liebe A. — Zwei Fälle von Hermaphroditismus verus bilateralis bei Schwein. Berlin, 1904. 4°.

Liebert A. — Ueber die Fundusdrusen des Magens beim Rhesus-Affen. Wiesbaden, 1903. 8°.

Liez H. — Die Verteilung der mittleren Höhe in der Schweiz. Bern, 1903. 8°.

Lloyd L. L. — Studien über Chromonderivate. Bern, 1903. 8°.

Luginger J. — Streptothricheen als Ursache von Endocarditis beim Rind. Stuttgart, 1904. 8°.

Luhrs E. — Anatomische und histologische Untersuchungen des Nervus recurrens sinister von mit Hemiplegia laryngis behafteten Pferden. Berlin, 1904. 8°.

Lux A. — Ueber den Gehalt der frisch gemolkenen Milch an Bakterien. Jena, 1903. 8°.

Maier A. — Vergleichende Untersuchungen über die elastischen Fasern des Herzens von Hund und Pferd. Nürnberg, s. a. 8°.

Marxer A. — Beitrag zur Frage des Bakteriengehaltes und der Haltbarkeit des Fleisches bei gewöhnlicher Aufbewahrung. Strassburg, 1903. 8°.

Maschke G. — Zur Bildung der primitiven Choane, des Jacobson'schen Organs und der Stenson'schen Gänge. Berlin, 1904. 8°.

Meisel J. — Ueber die sogenannten Vanadylvanadinphosphate und- arsenate. Berlin, s. a. 8°.

Michaud L. — Ueber das Scheidevermogen der Niere bei Blutentzug und über die Wirkungsweise der Diuretica. München, 1904. 8°.

Moosmann A. — Ueber Gesichts-und Stirn-lagen der Berner Universitäts-Frauen-Klinik und Poliklinik in den Jahren 1874-1901. Luzern, 1903. 8°.

Müller K. — Bestimmungen des Gewichtes des Magens und Darmes bei mageren, mittelfetten und fetten Tieren und Gewichtsbestimmungen des Magen-und Darminhaltes, soweit die letzte Futterung bekannt ist. Guben, 1904. 8°.

Musterle F. — Zur Anatomie der umwalsten Zungenpapillen der Katze und des Hundes. Berlin, 1903. 8°.

Neuber E. — Beiträge zur vergleichenden Anatomie der Wurzeln vorwie-

gend offizineller Pflanzen, mit besonderer Berüchsichtigung der Heterorhizie der Dicotylen. Breslau, 1904. 8°.

Paukul E. — Die Zuckungsformen von Kaninchenmuskeln verschiedener Farbe und Structur. Leipzig, 1903. 8°.

Pewsner-Neufeld R. — Ueber die Saftkanälchen in den Ganglienzellen des Rückenmarks und ihre Beziehungen zum pericellulären Saftlückensystem. Jena, 1903. 8°.

Pfersdorff F. — Ueber die schwer zugänglichen, in der Leibessubstanz enthaltenen Stoffwechselproducte des Milzbrandbacillus. — Biologie des asporogenen Milzbrandbacillus. Jena, 1903. 8°.

Piassetzka J. de. — Recherches sur la Polyvalence du Sérum antistreptococcique. Paris, 1903. 8°.

Pinagel A. —Beiträge zur Kenntnis der Wolframate und Silicowolframate. Bern, 1904. 8°.

Plattner E. — Synthese eines beizenziehenden Tetraoxyflavons. Bern, 1903. 8°.

Plaut G. — Ueber die Sulfate und Doppelsulfate des vierwertigen Ceriums. Berlin, s. a. 8°.

Polowzow W. — Ueber kontraktile Fasern in einer Flimmerepithelart und ihrer funktionelle Bedeutung. Berlin, 1904. 8°.

Priebtasch K. — Ueber die Histiogenese der Aortenwand der Säugetiere mit besonderer Berucksichtigung der elastischen Fasern. Berlin, 1903. 8°.

Probst G. — Probleme der modernen Viehzucht. München, 1904. 8°.

Quervain (A. de). — Die Hebung der atmosphärischen Isothermen in den Schweizer Alpen und ihre Beziehung zu den Höhengrenzen. Leipzig, 1903. 8°.

Rabin M. — Ueber die halbe Entschwefelung aromatischer monosubstituierter Thioharnstoffe. Synthese des β-Methyl-α-Naphtochromons. Bern, 1903. 8°.

Rauscher K. — Vergleichende Untersuchungen ueber die Knotige Leberinduration des Rindes und die Knotige Fettleber des Hundes. Stuttgart, 1903. 8°.

Rautmann H. — Zur Anatomie und Morphologie der Glandula vestibularis maior (Bartholini) bei den Säugetieren. Bonn, 1903. 8°.

Regn H. — Der Bakteriengehalt des von Rauschbrand befallenen Muskelgewebes und der Rauschbrandimpfstoffe. Berlin, 1904. 8°.

Reil H. — Beitrag zur physiologischen Chemie der Nebennieren. Oberursel, 1904. 8°.

Reutter L. — Ueber Mastix, Caricari-Elemi und über verschiedene Gräberharze aus Karthago. Bern, 1904. 8°.

Richter H. — Ueber das Vorkommen von Flimmerepithel im Centralorgan des Nerventystems. Berlin, s. a. 8°.

Biederer Th. — Ueber den Bau der Papilla mammae des Rindes. Berlin, 1903. 8°.

Bodt W. Ev. — Musik und Narkose. Bern, 1903. 8°.
Roesler A. — Zur Kenntnis der unsymmetrischen (α) Phenylhydrazinderivate. Mülhausen, 1903. 8°.
Rost A. — Monographie des Haematoxylins. Dresden, 1904. 8°.
Saal O. — Ueber Elemi Tacamahaca. Bonn, 1904. 8°.
Saenger L. — Ueber die Vena dorsalis penis. Berlin, 1904. 8°.
Simon A. — Anatomiseh-histologische Untersuchungen der Ovarien von fünfundneunzig kastrirten Kühen. Rixheim, 1904. 8°.
Skliar N. — Ueber Gefängnispsychosen. Berlin, 1904. 8°.
Steiger P. A. — Bakterienbefunde bei der Euterentzündung von Kuh und Ziege. Jena, 1904. 8°.
Studer B. — Ueber das amerikanische Colophonium. Bern, 1903. 8°.
Tropp E. — Das Scheidevermögen der Niere für Kochsalz un eine Anwendung des Aktivitätsmethode hierauf. München, 1904. 8°.
Uhlmann O. — Der Bakteriengehalt des Zitzenkanals (Ductus papillaris) bei der Kuh, der Ziege und dem Schafe. Jena, 1903. 8°.
Voirol A. — Ein Beitrag zur Aetiologie und Kasuistik des Lupus erythematodes. Berlin, 1903 8°.
Walch J. — Strangulatio ducto-spermatica. Der Ueberwurf, das Verschnüren beim Ochsen. Hannower, 1903. 8°.
Wartmann C. — Contribution à l'étude du Cancer de la lèvre inférieure. Genève, 1903. 8°.
Weber. — Mass- und Gewichtsbestimmungen über die morphologische Asymmetrie der Extremitätenknochen artiodaktyler Säugetiere — Eine osteologische Studie. — Köln, 1903. 8°.
Weil L. — Ueber den Gurjunbalsam. Bern, 1903. 8°.
Winckel M. — Ueber das angebliche Vorkommen freien Phloroglucins in den Pflanzen. Berleburg, 1904. 8°.
Wilhelmy B. — Die Bakterienflora einiger Fleischextracte nnd verwandter Präparate. Neuwied, s. a. 8°.
Winkler M. — Beiträge zur Kenntnis der benignen Tumoren der Haut. Wien etc, 1903. 8°.
Woker G. — Synthesen des 3, 4 — Dioxyflavons. Bern, 1903. 8°.
Zimmermann K. W. — Untersuchungen des Analtegumentes des Hundes. Berlin, 1904. 8°.
Zipkin R. — Beiträge zur Kenntnis der gröberen und feineren Struktur — Verhältnisse des Dünndarms von Inuus rhesus. Wiesbaden, 1903. 8°.

II. — Giessen.

Aenstoots C. — Ueber die Pupillenreaktion bei Lidschluss. Giessen, 1904. 8°.
Albert G. — Die Periostitis an der Dorsalfläche des Fesselbeins der Vorderschenkel der Pferde. Stuttgart, 1904. 8°.

Albrecht A. — Casuistische Beiträge zur Differentialdiagnose zwischen den Genital- und den Abdominaltumoren des Weibes. Breslau, 1904. 8°.

Bach H. — Die Umformungen der Kettenbrüche. Darmstadt, 1903. 8°.

Basten H. — Das Kephalhaematoma externum beim Neugeborenen insbesondere seine Aetiologie. Giessen, 1904. 8°.

Bernius F. — Ueber die Komplikation von Uteruscarcinom und Geburt. Mainz, 1904. 8°.

Biehler R. — Einfluss des Unterbaus auf das Wachstum der Bäume. Giessen, 1903. 8°.

Bierschenk F. — Zur Frage des hallucinatorischen Wahnsinns. Giessen, 1904. 8°.

Bosseljoon W. — Ueber Echinokokken im Herzen. Giessen, 1904. 8°.

Brand K. — Die elektrochemische Oxydation aromatisch gebundener Methylgruppen. Giessen, 1903. 8°.

Brauns R. — Entwicklung des mineralogischen Unterrichts an der Universität Giessen. Giessen 1904. 4°.

Bresin G. — Ueber den Einfluss hydrotherapeutischer Massnahmen auf den Stoffwechsel. Giessen, 1904. 8°.

Brück C. — Hydrolyse von Ammoniumsalzen in siedender wässriger Lösung. Giessen, 1903. 8°.

Buscherhoff G. — Ueber die Unfallverletzungen des Auges im Bergwerke. Giessen, 1903. 8°.

Dammaer B. — Das Rotliegende der Umgegend von Altenburg in Sachsen-Altenburg. Berlin, 1903. 8°.

Dennstedt A. — Die Sinus durae matris der Haussäugetiere. Wiesbaden, 1903. 8°.

Eicker C. — Ein Beitrag zur Casuistik der subcutanen Rupturen des Musculus biceps brachii. Gladbach, 1903. 8°.

Elsbergen K. — Ueber das Délorme'sche Verfahren zur Behandlung des chronischen Empyems. Greifswald, 1904. 8°.

Ermes C. — Ueber die Natur der bei Katatonie zu beobachtenden Muskelzustände. Giessen, 1903. 8°.

Fahr T. — Ueber totale Nekrose beider Nieren nach Thrombose der Nierenvenen. Giessen, 1903. 8°.

Flosdorf P. — Zwei Fälle von Hernia funiculi umbilicalis. Giessen, 1904. 8°.

Follenius R. — Ueber die elektrochemische Reduktion von Diketonen. Giessen, 1903. 8°.

Frank J. — Ein Beitrag zur intraokularen Anwendung des Jodoforms bei intraokularen Eiterungen. Giessen, 1904. 8°.

Frank M. — Elektrochemische Reduktion von fetten Nitrokörpern und Nitraminen, von aromatischen Nitrosokörpern und Nitrosaminen. Giessen, 1903. 8°.

Freytag F. — Hydronephrose mit Cystenbildung beim Fötus. Leipzig, 1904. 8°.

Fromme A. — Ueber die strahlenpilzähnlichen Bildungen des Tuberkelbazillus. Giessen, 1903. 8°.

Georgewitsch R. — Beitrag zur Kenntnis der pathogenen Eigenschaften des Bazillus der progredienten Gewebsnekrose. Homberg, 1904. 8°.

Gerhard K. — Zur Pathogenität des Bacillus pyogenes suis. Homberg, 1904. 8°.

Goldenberg T. — Beitrag zur Frage der primären multiplen bösartigen Neubildungen. Bern, 1903. 8°.

Gossmann A. — Die chronische Periarthritis Tarsi des Pferdes. Stuttgart, 1904. 8°.

Gross A. — Ueber das tuberkulöse Geschwür der Zunge. Giessen, 1904. 8°.

Gumtow A. — Ueber dem Chloroformgehalt der Organe während der Narkose. Giessen, 1904. 8°.

Günther J. B. — Ueber operative Dauererfolge bei Retroflexio uteri und Prolapsus vaginae. Mainz, 1904. 8°.

Gustasp N. — Das Stockholtz. Seine frühere und jetzige Bedeutung in Deutschland und die Maschinen zu dessen Gewinnung in Theorie und Praxis. Giessen, 1903. 8°.

Hachenberg L. — Ueber einen operativ geheilten Fall eitriger Sinusthrombose nach eitriger Mittelohrentzündung. Giessen, 1904. 8°.

Hanssen P. — Ueber zwei Fälle von Nabelschnur-Zerreissung bei normalen Geburten. Giessen, 1904. 8°.

Hartmann M. — Die Fortpflanzungsweisen der Organismen, erläutert an Protozoen, Volvocineen und Dicyemiden (zugleich Mitteilung über den Generationswechsel der Dicyemiden). Leipzig, 1903. 8°.

Hegemann F. — Erfahrungen über das Lactagol in der Universitäts-Frauenklinik zu Giessen. Leipzig, 1904. 8°.

Henze B. — Die chronische Entzündung des Fleischsaumes und der Fleischkrone und ihre Behandlung. Stuttgart, 1903. 8°.

Hermannsdörfer H. — Ameisensäure als Reductions- und als Lösungsmittel. Giessen, 1903. 8°.

Hodson F. — Resonanzversuche über die Verhalten eines einfachen Kohärers. Giessen, 1904. 8°.

Junack M. — Untersuchungen über die Aussen-Desinfection mittels mässig gespannten strömenden Wasserdampfes mit besonderer Berucksichtigung der Desinfection der Milchkannen. Stuttgart, 1904.

Keiper W. — Elektrochemische Reduktion einiger Nitro-Azo-Verbindungen. Giessen, 1903. 8°.

Kisskalt K. — Beiträge zur Lehre von der natürlichen Immunität. I. Die cutane Infection. Leipzig, 1903. 8°.

Klare P. — Ein Fall von Tumor des linken Unterhornes. Warburg, 1903. 8°.

Kothen C. — Ueber die Morbidität ein Wochenbett nach Geburt von macerirten Fruchten. Berlin, 1903. 8°.

Kösters A. — Appendicitis im Bruchsack. Giessen, 1904. 8°.

Kroemer P. — Die Lymphorgane der weiblichen Genitalien und ihre Veränderungen bei malignen Erkrankungen des Uterus. Berlin, 1904. 8°.

Krogmann H. — Die Schweinezucht im Grossherzogtum Oldenburg. Warburg, 1903. 8°.

Kurz W. — Der Uterus von Tarsius spectrum nach dem Wurf. Wiesbaden, 1904. 8°.

Landsberg G. — Ueber den Alkoholgehalt tierischer Organe. Giessen, 1904. 8°.

Langer R. — Untersuchungen über einen mit Knötchenbildung einhergehenden Process in der Leber des Kalbes und dessen Erreger. Leipzig, 1904. 8°.

Lenfers A. — Beiträge zur Synophthalmie der Haustiere. Giessen, 1903. 8°.

Lütke-Wentrup A. — Die geschichtliche Entwicklung der Pferdezucht in der Provinz Westfalen, ihre Forderung durch Staats- und Vereinshilfe und ihr gegenwärtiger Standpunkt. Münster, 1904. 8°.

Made H, — Ueber Fareysche Doppelreihen. Darmstadt, 1903. 8s.

Mannheimer E. — Einwirkung hydrolytisch gespaltener Salze auf die Hydrolyse von Natriumphenolat. Giessen, 1904. 8°.

May H. — Vergleichende anatomische Untersuchungen der Lymphfollikelapparate des Darmes der Haussäugetiere. Giessen, 1903. 8°.

Meyer F. — Untersuchungen über die multiple Necrose der Leber des Rindes. Wolgast, 1903. 8°.

Mitrowitsch G. — Beitrag zur Kenntnis der Rinderseuche (Septicaemia haemorrhagica). Homberg, 1904. 8°.

Müller M. — Beitrag zum Verhalten von Salzen in Aceton. Giessen, 1904. 8°.

Nöttebrock H. — Zur Kenntnis der fötalen Peritonitis. Giessen, 1904. 8°.

Nübling R. — Zur Kenntnis der Plumbisalze. Halle, 1903. 8°.

Oertgen J. — Ueber Gelenkmäuse. Giessen, 1903. 8°.

Ohm R. — Welchen Einfluss hat die Einführung des modernen Infanteriegeschosses auf die Prognose und Behandlung der Infanterie-Schussverletzungen gehalt? Giessen, 1904. 8°.

Palzer P. — Ueber Sehnentransplantation bei statischem Plattfuss. Giessen, 1904. 8°.

Peters J. — Untersuchungen über die Kopfspeicheldrüsen bei Pferd, Rind und Schwein. Giessen, 1904. 8°.

Pfannmüller F. — Ueber die im Baugewerbe vorkommenden Augenverletzungen. Giessen, 1904. 8°.

Rendschmidt H. — Bericht über elf Fälle von Sarkom des Uvealtraktus. Giessen, 1903. 8°

Richter F. — Experimentelle Untersuchungen der beim Nachzeichnen von Strecken und Winkeln entstehenden Grössenfehler. Naumburg, 1904. 8°.

Rommel E. — Darmerschluss durch den persistierenden, am Nabel geschlossenen Dottergang. Giessen, 1003. 8°.

Sartorius R. — Bericht über 10 Fälle von Iristuberkulose. Giessen, 1903. 8°.

Schaaf G. — Zur Kasuistik der Orbitalgeschwülste. Giessen, 1903. 8°.

Schaaf J. — Ueber die Complicationen der Schwangerschaft, der Geburt und des Wochenbettes durch Herzfehler. Wetzlar, 1903. 8°.

Schaumberger H. — Ueber einen besonderen Linienkomplex vierten Grades. Giessen, 1904. 8°.

Scheers G. — Ueber die Wirkung des Physostigmins bei Darmverschluss. Giessen, 1903. 8°.

Schmidt A. — Die Zeckenkrankheit der Rinder — Haemoglobinaemia ixodioplasmatica boum — in Deutsch —, Englisch-Ost-afrika u. Uganda. Berlin, 1904. 8°.

Schmidt O. — Untersuchungen über die Anwendung von Metallpulvern in der Chirurgie. Warburg, 1903. 8°.

Schmidt P. — Das Verhalten der Oxime von p-Amidoacetophenon und p-Acetochinaldin hinsichtlich der Beckmannschen Umlagerung. Marburg, 1904. 8°.

Schneider P. — Ein Beitrag zur Kasuistik des Carcinomo penis. Giessen, 1904. 8°.

Schraeder J. — Chemisches und physikalisch-chemisches Verhalten des Pyridins und von Metallsalzen zu und in Pyridin. Giessen, 1904. 8°.

Schubert B. — Versuche über Wertbemessung der Sobernheim schen Milzbrandserums. Leipzig, 1903. 8°.

Skazil R. — Das Kali als Pflanzennährstoff; über die Absatzverhältnisse der Stassfurter Kalisalze und die Bestrebungen von Seiten des Verkaufssyndikats der Kaliwerke zu Leopoldshall-Stassfurt diesen Absatz zu erhöhen. Giessen, 1903. 8°

Stein K. — Ein Beitrag zur Lehre von der Aetiologie der Tubargravidität. Giessen, 1904. 8°.

Strech R. — Beitrag zur operativen Behandlung der Unterschenkelvaricen. Giessen, 1904. 8°.

Tauchert F. — Das perforierende Brennen bei Spat. Pasewalk, 1903. 8°.

Thelen C. — Die Rindviehzucht im Grossherzogtum Hessen während des neunzehnten Jahrhunderts. Odenkirchen, 1903. 8°.

Tornau F. — Der Flötzberg bei Zabrze. Berlin, 1903. 8°.

Trapp M. — Ueber die Dosierung des Chloroforms mit der Maske. Giessen, 1903, 8°.

Vetter E. — Ueber Verschliessung von Bauchwunden und Bruchpforteu. Darmstadt, 1904. 8°.

Vogt E. — Verhalten von Kobaltchlorür, Quecksilberchlorid und Stannochlorid in Aceton. Giessen, 1903. 8°.

Weingarten M. — Ueber Schmerzlinderung in der Geburt mit besonderer Berücksichtigung der kombinierten Skopalamin-Morphium-Analgesie. Münster in Westf., s. a. 8°.

Weyl A. — Ueber lokalisierte Tuberkulose des Collum uteri. Giessen, 1904. 8°.

Willems E. — Zur Therapie der Patellarfracturen. Köln, 1904. 8°.

Wilmes F. — Bericht über 628 Star-Operationen. Giessen, 1904. 8°.

Winterhager A. — Ueber den Einfluss der Abnabelungszeit auf die Gewichtszunahme der Kinder. Giessen, 1903. 8°.

Wirtz A. — Beitrag zur Klinik der Wachstumsstörungen, insbesondere der chondrodystrophischen Mikromelie. Giessen, 1904. 8°.

Wolff L. C. — General-Bericht über die Torfversuche zu Oldenburg im Grossherzogtum (Monat Nov. 1901) im Auftrage der Kgl. Preussischen Ministerien für Handel und Gewerbe und für Landwirtschaft. Berlin, 1904. 4°.

Zang C. — Zur Casuistik der gutartigen Geschwülste des Oesophagus. Giessen, 1904. 8°.

Zang W. — Die Anatomie der Kiefernadel und ihre Verwendung zur systematischen Gliederung der Gattung Pinus. Giessen, 1904. 8°.

Zöckler R. — Ueber elektrochemische Reduktion von Nitrochinolinen. Giessen. 1904. 8°.

Zoeppritz H. — Zur Frage der perinealen Prostatektomie. Giessen, 1904. 8°.

V. C.

INDICE DEL VOLUME XIII, SERIE 5ª. — RENDICONTI

1904 — 2° Semestre.

INDICE PER AUTORI

A

Aggazzotti. « La diminuzione dell'anidride carbonica che osservasi negli alveoli polmonari dell'uomo quando questo ritorna alla pressione barometrica normale dopo aver subita l'azione dell'aria rarefatta ». 208.

— « Influenza della depressione barometrica sulla tensione parziale dell'anidride carbonica e dell'ossigeno negli alveoli polmonari ». 224.

Almansi. « Sopra i conduttori cavi ». 12.

Anderlini. V. *Nasini.*

Angeli. « Ricerche sopra alcuni composti dell'azoto ». 511.

— e Angelico. « Nuove reazioni del nitrossile (biossammoniaca) ». 67.

Angelico. V. *Angeli.*

Angeloni. V. *Balbiano.*

Appell. È eletto Socio straniero. 128. — Ringrazia. 482.

Arzelà. È eletto Corrispondente. 128. — Ringrazia. 482.

B

Baglioni. « Sull'importanza del sodio nelle funzioni del midollo spinale ». 194.

Balbiano e Angeloni. « Sul 1.3.dimetilcicloesano derivante dall'acido canforico ». 142.

Barbieri. « Sulla rappresentazione in modo conforme-coniugato di due superficie di rotazione l'una sull'altra ». 79.

Bellucci. « Sui composti solfocianici del palladio ». 386.

— e Parravano. « Contributo allo studio dei composti stannici ». 307.

— « Sulla costituzione degli stannati ». 324.

— « Sugli stannati ». 339.

Bemporad. È approvata la stampa della della sua Memoria: « L'assorbimento selettivo dell'atmosfera terrestre sulla luce degli astri ». 563.

Bernardini. V. *Ulpiani.*

Bertini. È eletto Socio nazionale. 128. — Ringrazia. 482.

Betti e Mundici. « Sull'aldeide β-ossinaftoica ». 459; 542.

Bianchi. « Sulle equazioni di Moutard con gruppi di soluzioni quadratiche ». 283.

Blaserna (Presidente). Dà comunicazione dei telegrammi inviati a S. M. il Re e alla Regina Madre, e delle risposte avute. 483.

— Comunica i ringraziamenti della Reggenza di San Marino e del Comitato per le onoranze a B. Borghesi, per la parte presa dall'Accademia alle onoranze stesse. 484.

— Offre una copia delle *Misure di sicurezza* contro gl'incendi. 483.

BOGGIO. « Sulla deformazione delle piastre elastiche cilindriche di grossezza qualunque ». 419.
BRUNI. « Studi sulla racemia ». 373.
— e FINZI. « Studi sulla racemia ». 349.
— e FORNARA. « Sopra i sali di rame o di nickel di alcuni amminoacidi ». 26.
— e TROVANELLI. « Nuove ricerche sulle soluzioni solide ». 176.
— e TORNANI. « Sui picrati di composti non saturi ». 184.

C

CANTONE. È eletto Corrispondente. 128. — Ringrazia. 482.
CAPELLINI. Fa omaggio di una sua pubblicazione sulle Balene fossili. 483.
CARPINI. « Sulla variazione di resistenza del bismuto in un campo magnetico ». 159.
— « Sulla dispersione elettrica nelle sorgenti termali di Acquasanta ». 444.
CERRUTI (Segretario). Dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti. 485; 564.
— Presenta le pubblicazioni dei Soci: *Berthelot*. 482; *Darboux*. 563; *Haeckel, Poincaré*. 482; e dei signori: *Favaro, Guidi C.* 482.
— Richiama l'attenzione della Classe sul vol. XIV delle *Opere di Galileo Galilei*, sul vol. III delle *Opere matematiche* di F. Brioschi, su di una pubblicazione in ricordo del defunto Socio stran. *Neumann*. 482; sulle pubblicazioni della Società di Sc. naturali di Budapest, e su di una raccolta di opere matematiche del defunto Socio stran. *Fuchs*. 563.
— Segnala una raccolta di Atti, donati da varî Istituti scientifici, che colmano diverse lacune della Biblioteca accademica. 482.
— Parla dei lavori contenuti nel volume degli *Atti* del Congresso storico internazionale, relativo alla « Storia delle scienze », e dà notizia degli studî e dei lavori preparatorî per le edizioni delle Opere di Volta e di Torricelli. 483.
CESÀRO. « Fondamento intrinseco della pangeometria ». 511.
CIAMICIAN. « Relazione delle adunanze del 1904, dell'Associazione internazionale delle Accademie ». 561.
CLERICI. « Sulla stratigrafia del vulcano Laziale ». 614.
CROCCO. « Sulla stabilità dei dirigibili ». 427.

D

DAINELLI. « Contributo allo studio dell'Eocene medio dei dintorni di Ostroviza in Dalmazia ». 277.
DE ANGELIS D'OSSAT. « Sulle condizioni sfavorevoli per i pozzi artesiani tra Roma ed i Colli Laziali ». 394.
DELL'AGNOLA. « Sulla distribuzione delle radici della derivata di una funzione razionale in intiera ». 337.
DEL CAMPANA. « Contributo allo studio del Trias superiore del Montenegro. 466; 554.
DE STEFANI. « Su alcuni terreni eocenici della Dalmazia ». 513; 568.
DI STEFANO. È eletto Corrispondente. 128. Ringrazia. 482.

E

EREDIA. « Sulla differenza di temperatura fra Rocca di Papa e Monte Cavo ». 261.
— « Sulla inversione della temperatura ». 452.

F

FINZI. V. *Bruni*.
FOÀ A. « Ricerche sulla riproduzione dei Flagellati. — II. Processo di divisione dalle Triconinfe e forme affini ». 559; 618.
— V. *Grassi*.
FORNARA. V. *Bruni*.
FUBINI. « Sui gruppi di proiettività ». 83; 258.
— « Una questione fondamentale per la teoria dei gruppi e delle funzioni automorfe ». 516; 590.

G

Galeati. V. *Padoa.*

Galeotti. V. *Mosso.*

Gamba. « Sull'influenza dei processi di deformazione sulle proprietà elastiche del marmo ». 447; 533.

Gasparini. « Sopra un nuovo metodo di distruzione delle sostanze organiche nelle analisi tossicologiche ». 94.

Ghilardi. Invia un piego suggellato. 128.

Ghilarducci. « Influenza dei disturbi della circolazione spinale sulla genesi della mielite acuta sperimentale da streptococco ». 202.

Gilbert. È eletto Socio straniero. 128. — Ringrazia. 482.

Gordan. È eletto Socio straniero. 128. — Ringrazia. 482.

Grassi. Presenta la pubblicazione del signor *Del Rosso*: « Pesche e peschiere antiche e moderne nell'Etruria marittima » dandone un cenno bibliografico 631.

— e Foà. « Ricerche sulla riproduzione dei Flagellati. — I. Processi di divisione delle Joenie e forme affini ». 241.

— e Munaron. « Ricerche preliminari dirette a precisare le cause del gozzo e del cretinismo endemici ». 513; 571.

Guglielmo. « Intorno all'esatta verifica zione dell'ora mediante il gnomone ed altri semplici strumenti ». 525.

— « Intorno ad alcuni semplici strumenti per l'esatta verificazione dell'ora ». 432; 603.

H

Herlitzka. « Sull'autodigestione della pepsina ». 51.

— « Su un nuovo metodo per la registrazione grafica della temperatura ». 447.

Hittorf. È eletto Socio straniero. 128. — Ringrazia. 482.

L

La Rosa. « Il fenomeno Peltier al punto neutro di una coppia termoelettrica ». 167.

Lauricella. « Sulle formole che dànno la deformazione di una sfera elastica isotropa ». 516; 583.

Le Jolis. Annunzio della sua morte. 336; 482.

Leonardi Cattolica. È eletto Corrispondente. 128. — Ringrazia. 482.

Levi-Bianchini. « Sul punto critico di soluzioni saline diluite ». 174.

Loewy. È eletto Socio straniero. 128. — Ringrazia. 482.

Lovisato. « Vanadinite, Descloizite, Mimetite e Stolzite, della miniera cuprifera di Bena (d)e Padru presso Ozieri (Sardegna) ». 43.

M

Majorana. « Ricerche ed esperienze di telefonia elettrica senza filo ». 86.

Mameli. « Azione dell'ioduro di magnesioetile sul piperonal. Nuova sintesi dell'isosafrolo ». 315.

— « Sull'etere etilpiperonilico ». 611.

Martinelli. « Le reazioni con presunta variazioni di peso sono accompagnate da fenomeni di radioattività? ». 217.

— « Radioattività di alcune roccie dei pressi di Roma ». 441.

— e Sella. « Radioattività delle pozzolane dei pressi di Roma ». 156.

Menozzi. È eletto Socio nazionale. 128. — Ringrazia 482.

Millosevich. Offre un volume delle *Memorie* del R. Osservatorio al Collegio Romano. 483.

— Fa parte della Commissione esaminatrice della Memoria *Bemporad.* 563.

— « Osservazioni sulla cometa di Encke ». 511.

Mosso. « L'acapnia prodotta dalle iniezioni di soda nel sangue ». 407.

— e Galeotti. « L'azione fisiologica dell'alcool a grandi altezze ». 3.

Munaron. V. *Grassi.*

Mundici. V. *Betti.*

N

Nasini. « le leggi fondamentali della stechiometria chimica e la teoria ato-

mica. Il discorso Faraday del professore W. Ostwald ». 583.

NASINI e ANDERLINI. « Osservazioni spettroscopiche ad altissime temperature ». 59.

NIELSEN. « Sur la multiplication de deux séries de coefficients binomiaux ». 517.

O

ODDO. « Combinazione dei composti organo-magnesiaci misti con le basi piridiche e chinoleiche ». 106.

— « Azione dell'acetilene sul bromuro di magnesiofenile ». 187.

— Azione dell'ioduro di magnesioetile sulla nitrobenzina ». 220.

ORLANDO. « Sulla deformazione d'un diedro isotropo d'ampiezza sottomultipla di π ». 513.

P

PADOA. « Sugli equilibri fra clorocanfora e bromocanfora ». 31.

— e GALEATI. « Sulle diminuzioni della velocità di cristallizzazione provocate da sostanze estranee ». 107.

PARRAVANO. — V. *Bellucci*.

PASCAL. « Sulle equazioni differenziali per i risultanti e discriminanti di forme binarie «. 295.

— « Sopra le equazioni differenziali relative a certi covarianti di forme algebriche (estensione di alcune ricerche di Brioschi e Betti) ». 365.

— « Sul sistema di certe formole di Betti estese ». 511; 576.

PELLINI. « La determinazione quantitativa del tellurio per elettrolisi ». 275.

— e VACCARI. « Azioni chimiche del radio ». 269.

PELLOUX. « Contributo alla mineralogia della Sardegna. I. Atacamite, valentinite, leadhillite, caledonite, linarite ed altri minerali dell'Argentiera della Nurra (Portotorres) ». 34.

PETRI. « Di una forma speciale della malattia degli sclerozi nei fagiuoli ». 479.

PETRI. « Sopra la particolare localizzazione di una colonia batterica nel tubo digerente della larva della mosca olearia ». 482; 560.

PICCIATI. « Sulle funzioni potenziali elicoidali ». 595.

PIROTTA. Dà alcune notizie sul Congresso botanico internazionale del 1905. 564.

PIVA. « Influenza della pressione del soffio nella elettrizzazione per gorgoglio di aria nell'acqua pura ed in alcune soluzioni acide e saline ». 19.

PLANCHER e CARRASCO. Inviano un piego suggellato. 215.

— e RAVENNA. « Studî sull'assimilazione del carbonio nei vegetali. I. Sulla presunta formazione della formaldeide ». 459.

POCHETTINO. « Sulla cato-luminescenza dei cristalli ». 301.

PUCCIANTI. « Sulla fluorescenza del vapore di sodio ». 433.

R

RAJNA M. È eletto Corrispondente. 128. — Ringrazia. 482.

RAVENNA. — V. *Plancher*.

REPOSSI. « Studio cristallografico di due fumarati ». 468.

RICCÒ. Riferisce sulla Memoria *Bemporad*. 563.

RIGHI. « Di alcuni fenomeni osservati nell'aria ionizzata da corpi radioattivi ». 233.

ROSSI. « Ricerche sulla meccanica dell'apparato digerente del pollo. Le funzioni motrici dell'ingluvie ». 120.

— « Le funzioni motrici dello stomaco. Dati anatomici e metodo di ricerca ». 356.

— « Le funzioni motrici dello stomaco. 402.

— « La meccanica della masticazione gastrica ». 473.

S

SACCARDO. È eletto Corrispondente. 128. — Ringrazia 482.

SANI. « Ricerche intorno alla germinazione del Faggio ». 382.
— « Sull'Ampelosterina e suoi derivati ». 551.
SELLA. « Alla ricerca di un fenomeno ottico-magnetico ». 148.
— V. *Martinelli.*
SEVERI. « Sulle superficie algebriche che posseggono integrali di Picard della seconda specie ». 253.
SOMIGLIANA. « Le deformazioni ausiliarie nei problemi alterni d'equilibrio elastico ». 129.
SUPINO. « Il cranio dei Teleòstei in rapporto al loro genere di vita ». 559; 625.

T

TORNANI. — V. *Bruni.*
TROVANELLI. — V. *Bruni.*

U

ULPIANI. « Per la sintesi dei nitro-eteri ». 346.
— e BERNARDINI, « Azione dell'acido nitrico sull'etere aceton-di-carbonico ». 331.

V

VACCARI. — V. *Pellini.*
VANZETTI. « Elettrolisi d'acidi organici bicarbossilici: Acido glutarico ». 112.
VILLARI E. Annuncio della sua morte. 232; 482.

Z

von ZACARIAE. È eletto Socio straniero. 128. — Ringrazia. 482.
ZAMBONINI. « Analisi di Lawsoniti italiane ». 466.

INDICE PER MATERIE

A

AERONAUTICA. « Sulla stabilità dei dirigibili ». *G. A. Crocco.* 427.

Associazione internazionale delle Accademie. Relazione sulle adunanze del 1904. *G. Ciamician.* 561.

ASTRONOMIA. « Osservazioni sulla cometa di Encke ». *E. Millosevich.* 511.

C

CHIMICA. « Ricerche sopra alcuni composti dell'azoto ». *A. Angeli.* 511.

— « Nuove reazioni del nitrossile (biossammoniaca) ». *Id.* e *F. Angelico.* 67.

— « Sul 1.3.dimetilcicloesano derivante dall'acido canforico ». *L. Balbiano* e *L. Angeloni.* 142.

— « Sui composti solfocianici del palladio ». *I. Bellucci.* 386.

— « Contributo allo studio dei composti stannici ». *Id.* e *N. Parravano.* 307.

— « Sulla costituzione degli stannati ». *Id. id.* 324.

— « Sugli stannati ». *Id. id.* 339.

— « Sull'aldeide β-ossinaftoica ». *G. Betti C. Mundici.* 459; 542.

— « Studi sulla racemia ». *G. Bruni.* 373.

— « Studi sulla racemia ». *Id.* e *F. Finzi.* 349.

— « Sopra i sali di rame o di nickel di alcuni amminoacidi ». *Id.* e *C. Fornara.* 26.

— « Nuove ricerche sulle soluzioni solide ». *Id.* e *A. Trovanelli.* 176.

— « Sui picrati di composti non saturi ». *Id.* e *E. Tornani.* 184.

CHIMICA. « Sopra un nuovo metodo di distruzione delle sostanze organiche nelle analisi tossicologiche ». *O. Gasparini.* 94.

— « Azione dell'ioduro di magnesioetile sul piperonal. Nuova sintesi dell'isosafrolo ». *E Mameli.* 315.

— « Sull'etere etilpiperonilico ». *Id.* 611.

— « Le leggi fondamentali della stechiometria chimica e la teoria atomica. Il discorso Faraday del prof. W. Ostwald ». *R. Nasini.* 583.

— « Osservazioni spettroscopiche ad altissime temperature ». *Id.* e *F. Anderlini.* 59.

— « Combinazione dei composti organomagnesiaci misti con le basi piridiche e chinoleiche ». *B. Oddo.* 100.

— « Azione dell'acetilene sul bromuro di magnesiofenile ». *Id.* 187.

— « Azione dell'ioduro di magnesioetile sulla nitrobenzina ». *Id.* 220.

— « Sugli equilibri fra clorocanfora e bromocanfora ». *M. Padoa.* 31.

— « La determinazione quantitativa del tellurio per elettrolisi ». *G. Bellini.* 275.

— « Azioni chimiche del radio ». *Id.* e *M. Vaccari.* 269.

— « Studi sull'assimilazione del carbonio nei vegetali. I. Sulla presunta formazione della formaldeide ». *G. Plancher* e *C. Ravenna.* 459.

— « Per la sintesi dei nitro-eteri ». *C. Ulpiani.* 346.

— « Azioni dell'acido nitrico sull'etere aceton-di-carbonico ». *Id.* e *L. Bernardini.* 331.

CHIMICA AGRARIA. « Ricerche intorno alla germinazione del Faggio ». *G. Sani.* 382.

CHIMICA AGRARIA. « Sull'Ampelosterina e sui suoi derivati ». *Id.* 551.

CHIMICA FISICA. « Sul punto critico di soluzioni saline diluite ». *L. Levi-Bianchini.* 174.

— « Sulle diminuzioni della velocità di cristallizzazione provocate da sostanze estranee ». *M. Padoa* e *G. Galeati.* 107.

CHIMICA ORGANICA. « Elettrolisi di acidi organici bicarbossilici: Acido glutarico ». *L. Vanzetti.* 112.

Corrispondenza relativa al cambio degli Atti. 57; 485; 564.

CRISTALLOGRAFIA. « Studio cristallografico di due fumarati ». *E. Repossi.* 468.

E

Elezioni di Soci. 128.

F

FISICA. « Sulla variazione di resistenza del bismuto in un campo magnetico ». *C. Carpini.* 159.

— « Sulla dispersione elettrica nelle sorgenti termali di Acquasanta ». *Id.* 444.

— « Sull'influenza dei processi di deformazione sulle proprietà elastiche del marmo ». *P. Gamba.* 447; 533.

— « Intorno all'esatta verificazione dell'ora mediante il gnomone ed altri semplici strumenti ». *G. Guglielmo.* 525.

— « Intorno ad alcuni semplici strumenti per l'esatta verificazione dell'ora ». *Id.* 432; 603.

— « Su un nuovo metodo di registrazione grafica della temperatura ». *A. Herlitzka.* 447.

— « Il fenomeno Peltier al punto neutro di una coppia termoelettrica ». *M. La Rosa.* 167.

— « Ricerche ed esperienze di telefonia elettrica senza filo ». *Q. Majorana* 86.

— « Le reazioni con presunta variazione di peso sono accompagnate da fenomeni di radioattività? ». *G. Martinelli.* 217.

FISICA. « Radioattività di alcune roccie dei pressi di Roma ». *Id.* 448.

— « Radioattività delle pozzolane dei pressi di Roma ». *Id.* e *A. Sella.* 156.

— « Influenza della pressione del soffio nella elettrizzazione per gorgoglio di aria nell'acqua pura ed in alcune soluzioni acide e saline ». *U. Piva.* 19.

— « Sulla catodo-luminescenza dei cristalli ». *A. Pochettino.* 301.

— « Sulla fluorescenza del vapore di sodio ». *L. Puccianti.* 433.

— « Di alcuni fenomeni osservati nell'aria ionizzata da corpi radioattivi ». *A. Righi.* 233.

— « Alla ricerca di un fenomeno otticomagnetico ». *A. Sella.* 148.

FISICA MATEMATICA. « Sopra i conduttori cavi ». *E. Almansi.* 12.

— « Sulle deformazioni d'un diedro isotropo d'ampiezza sottomultipta di π ». *L. Orlando.* 513.

— « Sulle funzioni potenziali elicoidali ». *C. Picciati.* 595.

— « Le deformazioni ausiliarie nei problemi alterni di equilibrio elastico ». *C. Somigliana.* 129.

FISICA TERRESTRE. « Sulla differenza di temperatura fra Rocca di Papa e Monte Cavo ». *F. Eredia.* 261.

— « Sulla inversione della temperatura ». *Id.* 452.

FISIOLOGIA. « La diminuzione dell'anidride carbonica che osservasi negli alveoli polmonari dell'uomo quando questo ritorna alla pressione barometrica normale dopo aver subita l'azione dell'aria rarefatta ». *A. Agazzotti.* 208.

— « Influenza della depressione barometrica sulla tensione parziale dell'anidride carbonica e dell'ossigeno negli alveoli polmonari ». *Id.* 224.

— « Sull' importanza del sodio nelle funzioni del midollo spinale ». *S. Baglioni.* 194.

— « Sull'autodigestione della pepsina ». *A. Herlitzka.* 51.

— « L'acapnia prodotta dalle iniezioni di soda nel sangue ». *A. Mosso.* 407.

Fisiologia. « L'azione fisiologica dell'alcool a grandi altezze ». *Id.* e *G. Galeotti.* 3.
— « Ricerche sulla meccanica dell'apparato digerente del pollo. Le funzioni motrici dell' ingluvie ». *G. Rossi.* 120.
— « Le funzioni motrici dello stomaco. Dati anatomici e metodo di ricerca ». *Id.* 356.
— « Le funzioni motrici dello stomaco ». *Id.* 402.
— « La meccanica della masticazione gastrica ». *Id.* 473.

G

Geologia. « Sulla stratigrafia del vulcano Laziale ». *E. Clerici.* 614.
— « Contributo allo studio dell' Eocene medio dei dintorni di Ostroviza in Dalmazia ». *G. Dainelli.* 277.
— « Su alcuni terreni eocenici della Dalmazia ». *C. De Stefani.* 513; 568.
Geologia applicata. « Sulle condizioni sfavorevoli per i pozzi artesiani tra Roma ed i Colli Laziali ». *G. De Angelis d'Ossat.* 394.
Geometria. « Sui gruppi di proiettività ». *G. Fubini.* 83; 258.

M

Matematica. « Sulla rappresentazione in modo conforme coniugato di due superficie di rotazione l'una sull'altra ». *U. Barbieri.* 79.
— « Sulle equazioni di Moutard con gruppi di soluzioni quadratiche ». *L. Bianchi.* 283.
— « Fondamento intrinseco della pangeometria ». *E. Cesàro.* 511.
— « Sulla distribuzione delle radici della derivata di una funzione razionale intiera ». *C. A. Dell'Agnola.* 337.
— « Una questione fondamentale per la teoria dei gruppi e delle funzioni automorfe ». *G. Fubini.* 516; 590.
— « Sulle formole che danno la deformazione di una sfera elastica isotropa ». *G. Lauricella.* 516; 583.

Matematica. « Sur la multiplication de deux séries de coefficients binomiaux ». *N. Nielsen.* 517.
— « Sulle equazioni differenziali per i risultanti e discriminanti di forme binarie ». *E. Pascal.* 295.
— « Sopra le equazioni differenziali relative a certi covarianti di forme algebriche (estensione di alcune ricerche di Brioschi e Betti) ». *Id.* 365.
— « Sul sistema di certe formole di Betti estese ». *Id.* 511; 576.
— « Sulle superficie algebriche che posseggono integrali di Picard della seconda specie ». *F. Severi.* 253.
Meccanica. « Sulla deformazione delle piastre elastiche cilindriche di grossezza qualunque ». *T. Boggio.* 419.
Mineralogia. « Vanadinite, Descloizite, Mimetite e Stolzite, della miniera cuprifera di Bena (de) Padru presso Ozieri (Sardegna) ». *D. Lovisato.* 43.
— « Contributo alla mineralogia della Sardegna. I. Atacamite, valentinite, leadhillite, caledonite, linarite ed altri minerali dell'Argentiera della Nurra (Portotorres) ». *A. Pelloux.* 34.
— « Analisi di Lawsoniti italiane ». *F. Zambonini.* 466.

N

Necrologie. Annuncio della morte del Socio *E. Villari.* 232; 482; del Socio straniero *Le Jolis.* 336; 482.

P

Paleontologia. « Contributo allo studio del Trias superiore del Montenegro ». *D. Del Campana* 466; 554.
Parassitologia. « Sopra la particolare localizzazione di una colonia batterica nel tubo digerente della larva della mosca olearia ». *L. Petri.* 482; 560.
Patologia. « Influenza dei disturbi della circolazione spinale sulla genesi della mielite acuta sperimentale da streptococco ». *F. Ghilarducci.* 202.

PATOLOGIA. « Ricerche preliminari dirette a precisare le cause del gozzo e del cretinismo endemici ». *B. Grassi* e *L. Munaron*. 513; 571.

PATOLOGIA VEGETALE. « Di una forma speciale della malattia degli sclerozi nei fagiuoli ». *L. Petri*. 479.

Pieghi suggellati. 128; 215; 484.

Z

ZOOLOGIA. « Ricerche sulla riproduzione dei Flagellati. I. Processo di divisione delle Joenie e forme affini. ». *B. Grassi* e *A. Foà*. 241.

ZOOLOGIA. « Ricerche sulla riproduzione dei Flagellati. II. Processo di divisione delle Triconinfe e forme affini ». *A. Foà*. 559; 618.

— « Il cranio dei Teleostei in rapporto al loro genere di vita ». *F. Supino* 559; 625.

ERRATA-CORRIGE.

A pag. 37-39 le figure 1 e 2 debbono essere scambiate di posto.

» 420 lin. 6 a. f. invece di $a = \frac{kh^2}{4}$ legg. $a = \frac{\varkappa h^2}{4}$

» 424 » 17 completare la formola nel modo seguente:

$$T' = \frac{2}{1-\varkappa} T_0 - 2\omega(1+\varkappa)$$

A pag. 598, linea 14, invece di:

Si osservi che, posto $R^2 + \varrho_1^2 + \lambda^2 = \tau^2$ ecc.,

leggasi:

Si osservi che, posto $R^2 + \varrho_1^2 + \lambda^2 = \tau$ ecc.

A pag. 598, linea 24, e a pag. 599, linea 6, invece di:

$$[\tau^2 - 2R\varrho_1 \cos(\lambda + \varrho_2)]^{-\frac{3}{2}} - [\tau^2 - 2R\varrho_1 \cos(\lambda - \varrho_2)]^{-\frac{3}{2}} =$$

leggasi:

$$[\tau - 2R\varrho_1 \cos(\lambda + \varrho_2)]^{-\frac{3}{2}} - [\tau - 2R\varrho_1 \cos(\lambda - \varrho_2]^{-\frac{3}{2}} =$$

Pubblicazione bimensile. *Roma 3 luglio 1904.* **N. 1.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XIII.° — Fascicolo 1°

2° SEMESTRE.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 3 luglio 1904.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 50 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 25 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XIII (1892-1904) 2° Sem. Fasc. 1°.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII. (1892-1904). Fasc. 3°-4°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-IV.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XI.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*

ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 3 luglio 1904.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Mosso e *Galeotti*. L'azione fisiologica dell'alcool a grandi altezze . . . . Pag. 3
Almansi. Sopra i conduttori cavi (pres. dal Socio *Volterra*) . . . . » 12
Piva. Influenza della pressione del soffio nella elettrizzazione per gorgoglio d'aria nell'acqua pura ed in alcune soluzioni acide e saline (pres. dal Socio *Blaserna*) . . . . » 19
Bruni e *Fornara*. Sopra i sali di rame o di nickel di alcuni amminoacidi (pres. dal Socio *Ciamician*) . . . . » 26
Padoa. Sugli equilibri fra clorocanfora e bromocanfora (pres. *Id.*) . . . . » 31
Pelloux. Contributo alla mineralogia della Sardegna. I. Atacamite, valentinite, leadhillite, caledonite, linarite ed altri minerali dell'Argentiera della Nurra (Portotorres) (pres. dal Socio *Struever*) . . . . »
Lovisato. Vanadinite, Descloizite, Mimetite e Stolzite, della miniera cuprifera di Bena (d)e Padru presso Ozieri (Sardegna) (pres. *Id.*) . . . . »
Herlitzka. Sull'autodigestione della pepsina (pres. dal Socio *Mosso*) . . . . »

CORRISPONDENZA

Corrispondenza relativa al cambio degli Atti . . . .

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 17 luglio 1904.* **N. 2.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XIII.° — Fascicolo 2°

2° Semestre.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 17 *luglio* 1904.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 50 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 25 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto. è messa a carico degli autori.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XIII. (1892-1904) 2° Sem. Fasc. 2°.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII. (1892-1904). Fasc. 3°-4°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-IV.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XI.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — ***Roma, Torino*** **e** ***Firenze.***
ULRICO HOEPLI. — ***Milano, Pisa*** **e** ***Napoli.***

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 17 luglio 1904.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Nasini e *Anderlini*. Osservazioni spettroscopiche ad altissime temperature . . . . Pag. 59
Angeli e *Angelico*. Nuove reazioni del nitrossile (biossammoniaca) . . . . » 67
Almansi. Intorno ai problemi dell'equilibrio elettrico e dell'induzione magnetica (pres. dal Socio *Volterra*) . . . . » 72
Barbieri. Sulla rappresentazione in modo conforme-coniugato di due superficie di rotazione l'una sull'altra (pres. dal Corrisp. *Castelnuovo*) . . . . » 79
Fubini. Sui gruppi di proiettività (pres. dal Socio *Bianchi*) . . . . » 83
Majorana. Ricerche ed esperienze di telefonia elettrica senza filo (pres. dal Socio *Blaserna*) » 86
Gasparini. Sopra un nuovo metodo di distruzione delle sostanze organiche nelle analisi tossicologiche (pres. dal Corrisp. *Balbiano*). . . . . » 94
Oddo. Combinazione dei composti organo-magnesiaci misti con le basi piridiche e chinoleiche (pres. dal Socio *Paternò*). . . . . » 100
Padoa e *Galeati*. Sulle diminuzioni della velocità di cristallizzazione provocate da sostanze estranee (pres. dal Socio *Ciamician*) . . . . » 107
Vanzetti. Elettrolisi di acidi organici bicarbossilici: Acido Glutarico (pres. dal Socio *Koerner*) . . . . » 112
Rossi. Ricerche sulla meccanica dell'apparato digerente del pollo. Le funzioni motrici dell'ingluvie (pres. dal Socio *Fano*) . . . . » 120

ELEZIONI DI SOCI

Risultato delle elezioni nella Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali. Nomina dei signori: *Bertini Eugenio, Menozzi Angelo* a Soci nazionali; *Arzelà Cesare, Rajna Michele, Leonardi Cattolica Pasquale, Cantone Michele, Di Stefano Giovanni, Saccardo Pier Andrea* a Corrispondenti; *Appel Paolo, Gordan Paolo, Loewy Maurizio, von Zachariae Giorgio, Hittorf Giovanni, Gilbert Carlo* a Soci stranieri . . . . » 128

CORRISPONDENZA

Piego suggellato, inviato dalla signorina *Velia Ghilardi* per esser deposto e conservato negli Archivi accademici . . . . » »

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 7 agosto 1904.* N. 3.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XIII.° — Fascicolo 3°

2° SEMESTRE.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 7 agosto 1904.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 50 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 25 agli estranei · qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XIII. (1892-1904) 2° Sem. Fasc. 3°.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII. (1892-1904). Fasc. 3°-4°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-IV.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XI.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*

ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 7 agosto 1904.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Somigliana. Le deformazioni ausiliarie nei problemi alterni d'equilibrio elastico . . Pag. 129
Balbiano e *Angeloni.* Sul 1.3.dimetilcicloesano derivante dall'acido canforico . . . . » 142
Sella. Alla ricerca di un fenomeno ottico-magnetico (pres. dal Socio *Blaserna*). . . . » 148
Martinelli e *Sella.* Radioattività delle pozzolane dei pressi di Roma (pres. *Id.*) . . . » 156
Carpini. Sulla variazione di resistenza del bismuto in un campo magnetico debole (pres. *Id.*) » 159
La Rosa. Il fenomeno Peltier al punto neutro di una coppia termoelettrica (pres. dal Corrisp. *Macaluso*) . . . . » 167
Levi-Bianchini. Sul punto critico di soluzioni saline diluite (pres. dal Corrisp. *Nasini*). » 174
Bruni e *Trovanelli.* Nuove ricerche sulle soluzioni solide (pres. dal Socio *Ciamician*) . » 176
Bruni e *Tornani.* Sui picrati di composti non saturi (pres. *Id.*) . . . . » 184
Oddo. Azione dell'acetilene sul bromuro di magnesiofenile (pres. dal Socio *Paternò*) . . » 187
Baglioni. Sull'importanza del sodio nelle funzioni del midollo spinale (pres. dal Socio *Luciani*) » 194
Ghilarducci. Influenza dei disturbi della circolazione spinale sulla genesi della mielite acuta sperimentale da streptococco (pres. dal Socio *Todaro*) . . . . » 202
Aggazzotti. La diminuzione dell'anidride carbonica che osservasi negli alveoli polmonari dell'uomo quando questo ritorna alla pressione barometrica normale dopo aver subita l'azione dell'aria rarefatta (pres. dal Socio *Mosso*) . . . . » 208

CORRISPONDENZA

Piego suggellato, inviato dal prof. *Giuseppe Plancher* e dal dott. *Oreste Carrasco* per esser conservato negli Archivi accademici . . . . » 215

ERRATA-CORRIGE

A pag. 37-39 le figure 1 e 2 debbono essere scambiate di posto.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 21 agosto 1904.* N. 4.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XIII.° — Fascicolo 4°

2° SEMESTRE.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 21 agosto 1904.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 50 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 25 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª Transunti.
2ª Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — Transunti. Vol. I-VIII. (1876-84).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — Rendiconti Vol. I-VII. (1884-91).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — Rendiconti *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XIII. (1892-1904) 2º Sem. Fasc. 4º.
Rendiconti *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII. (1892-1904). Fasc. 3º-4º.
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-IV.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XI.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE
AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

Ermanno Loescher & C.º — *Roma, Torino* e *Firenze.*

Ulrico Hoepli. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 21 agosto 1904.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Martinelli. Le reazioni con presunta variazione di peso sono accompagnate da fenomeni di radioattività? (pres. dal Socio *Blaserna*). . . . . Pag. 217
Oddo. Azione dell'ioduro di magnesioetile sulla nitrobenzina (pres. dal Socio *Paternò*) . » 220
Aggazzotti. Influenza della depressione barometrica sulla tensione parziale dell'anidride carbonica e dell'ossigeno negli alveoli polmonari (pres. dal Socio *Mosso*) . . . . » 224

PERSONALE ACCADEMICO

Annuncio della morte del Socio nazionale *Emilio Villari* . . . . » 232

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 4 settembre 1904.* **N. 5.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XIII.° — Fascicolo 5°

2° Semestre.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 4 settembre 1904.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 50 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 25 agli estranei · qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto è messa a carico degli autori.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XIII. (1892-1904) 2° Sem. Fasc. 5°.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII. (1892-1904). Fasc. 3°-4°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-IV.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XI.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*

ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 4 settembre 1904.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Righi. Di alcuni fenomeni osservati nell'aria ionizzata da corpi radioattivi . . . . Pag. 233
Grassi e *Foà*. Ricerche sulla riproduzione dei Flagellati. — I. Processo di divisione delle Joenie e forme affini . . . . » 241
Severi. Sulle superficie algebriche che posseggono integrali di Picard della seconda specie (pres. dal Socio *Segre*) . . . . » 253
Fubini. Sui gruppi di proiettività (pres. dal Socio *Bianchi*) . . . . » 258
Eredia. Sulla differenza di temperatura fra Rocca di Papa e Monte Cavo (pres. dal Corrisp. *Millosevich*) . . . . » 261
Pellini e *Vaccari*. Azioni chimiche del radio (pres. dal Corrisp. *Nasini*) . . . . . . » 269
Pellini. La determinazione quantitativa del tellurio per elettrolisi (pres. *Id.*) . . . . . » 275
Dainelli. Contributo allo studio dell' Eocene medio dei dintorni di Ostroviza in Dalmazia (pres. dal Socio *De Stefani*) . . . . » 277

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 18 settembre 1904.* **N. 6.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XIII.° — Fascicolo 6°

2° SEMESTRE.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 18 *settembre* 1904.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 50 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 25 agli estranei· qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª Transunti.
2ª Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — Transunti. Vol. I-VIII. (1876-84).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — Rendiconti Vol. I-VII. (1884-91).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — Rendiconti *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XIII. (1892-1904) 2° Sem. Fasc. 6°.
Rendiconti *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII. (1892-1904). Fasc. 3°-4°.
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-IV.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XI.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE
AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

Ermanno Loescher & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*
Ulrico Hoepli. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 18 settembre 1904.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Bianchi. Sulle equazioni di Moutard con gruppi di soluzioni quadratiche . . . . . . Pag. 283
Pascal. Sulle equazioni differenziali per i risultanti e discriminanti di forme binarie . . » 295
Pochettino. Sulla catodo-luminescenza dei cristalli (pres. dal Socio *Blaserna*) . . . . . » 301
Bellucci e *Parravano.* Contributo allo studio dei composti stannici (pres. dal Socio *Cannizzaro*) . . . . » 307

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 2 ottobre 1904.* N. 7.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XIII.° — Fascicolo 7°

2° SEMESTRE.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 2 ottobre 1904.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 50 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 25 agli estranei · qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto è messa a carico degli autori.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª Transunti.
2ª Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — Transunti. Vol. I-VIII. (1876-84).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — Rendiconti Vol. I-VII. (1884-91).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — Rendiconti *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XIII. (1892-1904) 2° Sem. Fasc. 7°.
Rendiconti *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII. (1892-1904). Fasc. 3°-4°.
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-IV.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XI.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE
AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI
DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

Ermanno Loescher & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*
Ulrico Hoepli. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 2 ottobre 1904.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Mameli. Azione dell'ioduro di magnesioetile sul piperonal. Nuova sintesi dell'isosafrolo (pres. dal Socio *Paternò*) . . . . . Pag. 315
Bellucci e *Parravano*. Sulla costituzione degli stannati (pres. dal Socio *Cannizzaro*) . . » 324
Ulpiani e *Bernardini*. Azione dell'acido nitrico sull'etere aceton-di-carbonico (pres. dal Socio *Paternò*) . . . . . » 331

PERSONALE ACCADEMICO

Annunzio della morte del Socio straniero *Le Jolis* . . . . . » 336

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 16 ottobre 1904.* N. 8.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XIII.° — Fascicolo 8°

2° Semestre.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 16 *ottobre* 1904.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 50 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 25 agli estranei · qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto è messa a carico degli autori.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XIII. (1892-1904) 2° Sem. Fasc. 8°.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII. (1892-1904). Fasc. 5°-6°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-IV.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XI.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*
ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 16 ottobre 1904.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Dell'Agnola. Sulla distribuzione delle radici della derivata di una funzione razionale intiera (pres. dal Socio *Ricci*) . . . . Pag. 337
Bellucci e *Parravano*. Sugli stannati (pres. dal Socio *Cannizzaro*) . . . . » 339
Ulpiani. Per la sintesi dei nitro-eteri (pres. dal Socio *Paternò*) . . . . » 346
Finzi. Studî sulla racemia (pres. dal Socio *Ciamician*) . . . . » 349
Rossi. Ricerche sulla meccanica dell'apparato digerente del pollo. Le funzioni motrici dello stomaco. Dati anatomici e metodo di ricerca (pres. dal Socio *Fano*) . . . . » 356

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 6 novembre 1904.* **N. 9.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XIII.° — Fascicolo 9°

2° SEMESTRE.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 6 novembre 1904.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 50 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 25 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto è messa a carico degli autori.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XIII. (1892-1904) 2° Sem. Fasc. 9°.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII. (1892-1904). Fasc. 5°-6°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-IV.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XI.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.º — *Roma, Torino* e *Firenze.*

ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 6 novembre 1904.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Pascal. Sopra le equazioni differenziali relative a certi covarianti di forme algebriche (estensione di alcune ricerche di Brioschi e Betti) . . . . Pag. 365
Bruni. Studî sulla racemia (pres. dal Socio *Ciamician*) . . . . » 373
Sani. Ricerche intorno alla germinazione del Faggio (pres. dal Socio *Koerner*) . . . . » 382
Bellucci. Sui composti solfocianici del palladio (pres. dal Socio *Cannizzaro*) . . . . . » 386
De Angelis d'Ossat. Sulle condizioni sfavorevoli per i pozzi artesiani tra Roma ed i Colli Laziali (pres. dal Socio *Taramelli*). . . . . » 394
Rossi. Ricerche sulla meccanica dell'apparato digerente del pollo. Le funzioni motrici dello stomaco (pres. dal Socio *Fano*) . . . . » 402

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 20 novembre 1904.* **N. 10.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 20 *novembre* 1904.

Volume XIII.° — Fascicolo 10°

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 50 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 25 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell' art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all' autore. - *d*) Colla semplice proposta dell' invio della Memoria agli Archivi dell' Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall' art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell' ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

Blaserna (Presidente). Offre alcune copie delle « Misure di sicurezza » contro gl'incendi, studiate da una Commissione da lui presieduta, e presenta a nome del Socio *Cannizzaro* due volumi del prof. *Moissan* . . . . Pag. 483
Capellini. Fa omaggio di una sua Memoria a stampa e ne discorre . . . . » »
Millosevich. Offre un volume delle *Memorie del R. Osservatorio al Collegio Romano* e ne parla . . . . » »
Cerruti (Segretario). Parla dei lavori contenuti nel volume degli *Atti* del Congresso storico internazionale, relativo alla « Storia delle Scienze », e dà notizia degli studi e lavori preparatorii per le edizioni delle Opere di Alessandro Volta e di Evangelista Torricelli . » »

CORRISPONDENZA

Blaserna (Presidente). Dà comunicazione dei telegrammi inviati a S. M. il Re in occasione della nascita del Principe Ereditario e di quelli inviati alle LL. MM. il Re e la Regina Madre in occasione dei Loro genetliaci, e delle risposte avute . . . . » »
Id. Comunica i ringraziamenti della Reggenza di San Marino e dal Comitato per le onoranze a B. Borghesi, per la parte presa dall'Accademia alle onoranze stesse . . . . » 484
Id. Presenta un piego suggellato, inviato dal prof. *Plancher* e dal dott. *Carrasco,* perchè sia conservato negli Archivi accademici . . . . » »
Cerruti (Segretario). Dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti . . . » »
Bullettino bibliografico . . . . » 485

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 20 novembre 1904.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Mosso. L'acapnia prodotta dalle injezioni di soda nel sangue . . . . Pag. 407
Boggio. Sulla deformazione delle piastre elastiche cilindriche di grossezza qualunque (pres. dal Corrisp. *Morera*) . . . . » 419
Crocco. Sulla stabilità dei dirigibili (pres. dal Socio *Blaserna*) . . . . » 427
Guglielmo. Intorno ad alcuni semplici strumenti per l'esatta verificazione dell'ora (pres. *Id.*) (*) » 432
Puccianti. Sulla fluorescenza del vapore di sodio (pres. dal Socio *Ròiti*) . . . . . . » 433
Martinelli. Radioattività di alcune roccie dei pressi di Roma (pres. dal Socio *Blaserna*). » 441
Carpini. Sulla dispersione elettrica nelle sorgenti termali di Acquasanta (pres. *Id.*) . . » 444
Gamba. Sull' influenza dei processi di deformazione sulle proprietà elastiche del marmo (pres. *Id*). (*) . . . . » 447
Herlitzka. Su un nuovo metodo di registrazione grafica della temperatura (pres. dal Socio *Mosso*) . . . . » »
Eredia. Sulla inversione della temperatura (pres. dal Corrisp. *Millosevich*) . . . . . . » 452
Betti e *Mundici.* Sull'aldeide β-ossinaftoica (pres. dal Corrisp. *Piccini*) (*) . . . . . . » 459
Plancher e *Ravenna.* Studi sull'assimilazione del carbonio nei vegetali. I. Sulla presunta formazione della formaldeide (pres. dal Socio *Ciamician*) . . . . » »
Del Campana. Contributo allo studio del Trias superiore del Montenegro (pres. dal Socio *De Stefani*) (*) . . . . » 466
Zambonini. Analisi di Lawsoniti italiane (pres. dal Socio *Strüver*) . . . . » »
Repossi. Studio cristallografico di due fumarati (pres. *Id.*) . . . . » 468
Rossi. Ricerche sulla meccanica dell'apparato digerente del pollo. La meccanica della masticazione gastrica (pres. dal Socio *Fano*) . . . . » 473
Petri. Di una forma speciale della « malattia degli sclerozi » nei fagiuoli (pres. dal Corrisp. *Cuboni*) . . . . » 479
Id. Sopra la particolare localizzazione di una colonia batterica nel tubo digerente della larva della mosca olearia (pres. *Id.*) (*) . . . . » 482

PERSONALE ACCADEMICO

Blaserna (Presidente). Dà annuncio della morte del Socio nazionale *Emilio Villari* e del Socio straniero *A. F. Le Jolis* . . . . » »
Id. Dà comunicazione delle lettere di ringraziamento inviate, per la loro recente nomina, dai Soci nazionali *Bertini* e *Menozzi*; dai Corrispondenti *Arzelà, Cantone, Di Stefano, Leonardi-Cattolica, Rajna* e *Saccardo*; e dai Soci stranieri *Appell, Gilbert, Gordan, Hittorf, Loewy* e *von Zacharias* . . . . » »

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Cerruti (Segretario). Presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle inviate dai Soci stranieri *Berthelot, Haeckel, Poincaré,* e dai proff. *Guidi* e *Favaro.* Richiama inoltre l'attenzione della Classe sul vol. XIV delle *Opere di Galileo Galilei,* sul vol. III delle *Opere matematiche di Francesco Brioschi,* su di una pubblicazione in ricordo del defunto Socio straniero *Neumann,* e infine su di una raccolta di Atti, donati, da vari Istituti scientifici, che colmano diverse lacune della Biblioteca Accademica . . . . » »

(*Segue in terza pagina*)

(*) Questa Nota verrà pubblicata nel prossimo fascicolo.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 4 dicembre 1904.* **N. 11.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 4 dicembre 1904.

Volume XIII.° — Fascicolo 11°

2° Semestre.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 50 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 25 agli estranei · qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a)* Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b)* Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c)* Con un ringraziamento all'autore. - *d)* Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto. è messa a carico degli autori.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 4 dicembre 1904.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Cesàro. Fondamento intrinseco della pangeometria (*) . . . . . Pag. 511
Angeli. Ricerche sopra alcuni composti dell'azoto (*). . . . . » »
Pascal. Sul sistema di certe formole di Betti estese (**) . . . . . » »
Millosevich. Osservazioni della cometa di Encke . . . . . » »
De Stefani. Su alcuni terreni eocenici della Dalmazia (**) . . . . . » 513
Grassi e *Munaron*. Ricerche preliminari dirette a precisare le cause del gozzo e del cretinismo endemici (**) . . . . . » »
Orlando. Sulla deformazione d'un diedro isotropo d'ampiezza sottomultipla di π (pres. dal Corrisp. *Maggi*) . . . . . » »
Fubini. Una questione fondamentale per la teoria dei gruppi e delle funzioni automorfe (pres. dal Socio *Bianchi*) (**) . . . . . » 516
Lauricella. Sulle formole che danno la deformazione di una sfera elastica isotropa (pres. dal Socio *Volterra*) (**) . . . . . » »
Nielsen. Sur la multiplication de deux séries de coefficients binomiaux (pres. dal Socio *Dini*) » 517
Guglielmo. Intorno alla esatta verificazione dell'ora mediante il gnomone ed altri semplici strumenti (pres. dal Socio *Blaserna*) . . . . . » 525
Gamba. Sull'influenza dei processi di deformazione sulle proprietà elastiche del marmo (pres. *Id.*) . . . . . » 533
Betti e *Mundici*. Sull'aldeide β-ossinaftoica (pres. dal Corrisp. *Piccini*). . . . . » 542
Sani. Sull'Ampelosterina e sui suoi derivati (pres. dal Socio *Koerner*) . . . . . » 551
Del Campana. Contributo allo studio del Trias superiore del Montenegro (pres. dal Socio *De Stefani*) . . . . . » 554
Supino. Il cranio dei Teleostei in rapporto al loro genere di vita (pres. dal Socio *Grassi*) (**) » 559
Foà. Ricerche sulla riproduzione dei Flagellati. II. Processo di divisione delle Triconinfe e forme affini (pres. *Id.*) (**) . . . . . » »
Petri. Sopra la particolare localizzazione di una colonia batterica nel tubo digerente della larva della mosca olearia (pres. dal Socio *Cuboni*) . . . . . » 560
Ciamician. Relazione sulle adunanze del 1904, dell'Associazione internazionale delle Accademie . . . . . » 561

RELAZIONI DI COMMISSIONI

Millosevich e *Riccò*. Relazione sulla Memoria del dott. *Bemporad* intitolata: « L'assorbimento selettivo dell'atmosfera terrestre sulla luce degli astri » . . . . . » 563

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Cerruti (Segretario). Presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle del Socio straniero *Darboux*, della Società di scienze naturali di Budapest; e fa particolare menzione della prima parte della « Raccolta di opere matematiche » del defunto Socio straniero *Fuchs* . . . . . » »

CORRISPONDENZA

Pirotta. Dà alcune notizie sul Congresso botanico internazionale, che si terrà a Vienna nel 1905 » 564
Cerruti (Segretario). Dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti . . . . . » »
BULLETTINO BIBLIOGRAFICO . . . . . » »

(*) Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.
(**) Questa Nota verrà pubblicata nel prossimo fascicolo.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 18 dicembre 1904.* N. 12.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 18 dicembre 1904.

Volume XIII.° — Fascicolo 12°
e Indice del volume.

2° SEMESTRE.

ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei· qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a)* Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b)* Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c)* Con un ringraziamento all'autore. - *d)* Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto. è messa a carico degli autori.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª Transunti.
2ª Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — Transunti. Vol. I-VIII. (1876-84).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — Rendiconti Vol. I-VII. (1884-91).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — Rendiconti *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XIII. (1892-1904) 2° Sem. Fasc. 12°.
Rendiconti *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII. (1892-1904). Fasc. 7°-8°.
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-IV.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XI.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

Ermanno Loescher & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*

Ulrico Hoepli. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 18 dicembre 1904.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Nasini. Le leggi fondamentali della stechiometria chimica, e la teoria atomica. Il discorso Faraday del prof. W. Ostwald (*) . . . . Pag. 583
De Stefani. Su alcuni terreni eocenici della Dalmazia . . . . » 567
Grassi e *Munaron.* Ricerche preliminari dirette a precisare le cause del gozzo e del cretinismo endemici . . . . » 571
Pascal. Sul sistema di certe formole di Betti estese . . . . » 576
Lauricella. Sulle formole che danno la deformazione di una sfera elastica isotropa (pres. dal Socio *Volterra*) . . . . » 583
Fubini. Una questione fondamentale per la teoria dei gruppi e delle funzioni automorfe (pres. dal Socio *Bianchi*) . . . . » 590
Picciati. Sulle funzioni potenziali elicoidali (pres. dal Socio *Volterra*) . . . . » 595
Guglielmo. Intorno ad alcuni semplici strumenti per l'esatta verificazione dell'ora (pres. dal Socio *Blaserna*) . . . . » 603
Mameli. Sull'etere etilpiperonilico (pres. dal Socio *Paternò*) . . . . » 611
Clerici. Sulla stratigrafia del Vulcano laziale (pres. dal Socio *Cerruti*) . . . . » 614
Foà. Ricerche sulla riproduzione dei Flagellati. II. Processo di divisione delle Triconinfe (pres. dal Socio *Grassi*) . . . . » 618
Supino. Il cranio dei Teleostei in rapporto al loro genere di vita (pres. *Id.*) . . . . . . » 625

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Grassi. Presenta l'opera del sig. *Raffaele del Rosso* intitolata: « Pesche e peschiere antiche e moderne nell'Etruria marittima » e ne parla . . . . » 631
BULLETTINO BIBLIOGRAFICO . . . . » 634
Indice del vol. XIII, 2° semestre 1904 . . . . » 645

ERRATA-CORRIGE.

A pag. 420 lin. 6 a. f. invece di $a = \frac{kh^2}{4}$ legg. $a = \frac{\varkappa h^2}{4}$

» 421 » 17 completare la formola nel modo seguente:

$$T' = \frac{2}{1 - \varkappa} T_0 - 2\omega(1 + \varkappa)$$

(*) Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*